



HAL
open science

Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose

Amine Bendaoud

► **To cite this version:**

Amine Bendaoud. Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose. Polymères. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014STET4017 . tel-01310999

HAL Id: tel-01310999

<https://theses.hal.science/tel-01310999>

Submitted on 3 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET

Spécialité

CHIMIE ET SCIENCES DES MATERIAUX

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET

Présenté par

Amine BENDAOU

Sujet

Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose

Directeur de thèse : Dr. Yvan CHALAMET

Thèse soutenue le 13/11/2014 devant le jury composé de :

Mme	Tatiana BUDTOVA	Rapporteur
M.	Eric LEROY	Rapporteur
Mme	Jannick DUCHET-RUMEAU	Examineur
Mme	Marie-France LACRAMPE	Examineur
M.	Caroll VERGELATI	Invité
M.	Yvan CHALAMET	Directeur de thèse

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET

Spécialité

CHIMIE ET SCIENCES DES MATERIAUX

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET

Présenté par

Amine BENDAOU

Sujet

Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose

Directeur de thèse : Dr. Yvan CHALAMET

Thèse soutenue le 13/11/2014 devant le jury composé de :

Mme	Tatiana BUDTOVA	Rapporteur
M.	Eric LEROY	Rapporteur
Mme	Jannick DUCHET-RUMEAU	Examineur
Mme	Marie-France LACRAMPE	Examineur
M.	Caroll VERGELATI	Invité
M.	Yvan CHALAMET	Directeur de thèse

Je dédie ce travail à mes très chers parents

« Nulle pierre ne peut être polie sans friction, nul homme ne peut parfaire son expérience sans épreuve »

Confucius

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères **(IMP) à l'université Jean Monnet** - Saint Etienne. Je remercie profondément le **professeur Christian CARROT, directeur du site, de m'y avoir accueilli.**

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, le docteur Yvan CHALAMET, pour la **responsabilité qu'il m'a confiée**, ses précieux **conseils et son suivi quotidien qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.**

J'aimerais remercier le Docteur Corinne JEGAT, ma tutrice pédagogique, pour ses **conseils avisés, ses stratégies pédagogiques et son soutien qui m'ont permis de mener à bien mon projet d'enseignement.**

Je remercie également Madame Tatiana BUDTOVA et Monsieur Eric LEROY en **acceptant d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Ma gratitude va également** aux autres membres du jury : Madame Jannick DUCHET-RUMEAU, Madame Marie-France LACRAMPE et Monsieur Caroli VERGELATI.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire IMP, pour **l'échange, le partage et l'aide qu'ils m'ont apporté** pour la réalisation de cette étude, dans une ambiance de travail chaleureuse et conviviale.

Je souhaite remercier toute **l'équipe administrative de l'université Jean Monnet** pour leur gestion efficace notamment pour les déplacements effectués durant cette thèse. Je remercie également la personne en charge du service documentaire de la **bibliothèque de l'université Jean Monnet, Barbara BRUGEL, pour sa réactivité et son efficacité pour les commandes d'articles et de livres.**

Je tiens à remercier particulièrement mes collègues et mes ami(e)s de bureau « **les bonnets rouges** » avec qui j'ai **partagé des moments joyeux, des discussions** enrichissantes aussi bien sur des sujets scientifiques que sur des sujets de tous les **jours, pour les sorties qu'on a fait ensemble, et je tiens à les nommer** : Benjamin.M (le gamer), Olivier (le bricoleur), Benjamin.C (le chef des bonnets rouges) et Marie (la force tranquille).

Je remercie aussi les autres jeunes chercheurs du laboratoire (doctorants, post-doctorants et stagiaires) avec qui j'ai partagé des bons moments au laboratoire mais également à l'extérieur : Fanny, Alix, Dalila, Pierrick, Anouar, Kedafi, Kevin, Mouhamed, Marie, Meral, Imane, Béa, Yiping, Clément et Hichem.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans penser à ma famille, à mes ami(e)s et à toutes les personnes qui m'ont permis d'être aujourd'hui à ce niveau.

Publications et communications

Publications:

Bendaoud, A., & Chalamet, Y. (2013).

Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch.

Carbohydrate Polymers, 97(2), 665-675.

Bendaoud, A., & Chalamet, Y. (2014).

Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing.

Carbohydrate Polymers, 108(0), 75-82.

Bendaoud, A., & Chalamet, Y. (2014).

Effect of supercritical fluid on starch-based polymer proceed with ionic liquid. (Soumis 2014)

Communications importantes:

« Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing »

A. Bendaoud, Y. Chalamet.

Communication orale à la Journée Scientifique LIPs et Biomatpro-Sophia-Antipolis, Nice, France, Avril 2014.

« Effet de l'humidité relative et de la concentration du liquide ionique sur l'absorption en eau et la transition vitreuse de l'amidon thermoplastique »

A. Bendaoud, Y. Chalamet.

Communication orale à la conférence du Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP), Roubaix, France, Novembre 2013.

« Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch »

A. Bendaoud, Y. Chalamet.

Communication orale à l'EPF Europolymer Conference 2013 (EUPOC 2013)-Italy, Septembre 2013.

« Thermoplastification de l'amidon par les liquides ioniques »

A. Bendaoud, Y. Chalamet.

Communication orale à la Journée Scientifique du GDR LIPS-Tours, France, Février 2013.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	19
I. L'Amidon	21
1. L'amidon natif	21
1.1. L'amylose	23
1.2. L'amylopectine	24
1.3. Grain semi-cristallin	25
2. L'amidon thermoplastique	27
2.1. Les plastifiants de l'amidon	28
2.2. Techniques de mise en forme de l'amidon	31
a. Voie solvant	31
b. Voie fondue	33
3. Propriétés des amidons thermoplastiques	36
3.1. Propriétés thermiques et structurelles	36
a. Les transitions thermiques de l'amidon thermoplastique	36
b. La cristallinité de l'amidon thermoplastique	40
3.2. Propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique	42
II. Acétate de cellulose	45
1. Synthèse de l'acétate de cellulose	46
2. Plastification de l'acétate de cellulose	49
3. Caractéristiques et propriétés de l'acétate de cellulose	51
3.1. Propriétés thermiques et thermomécaniques	51
3.2. Propriétés mécaniques	56
3.3. Biodégradabilité	59
a. Biodégradation aérobie	59
b. Biodégradation anaérobie	60
c. Le compostage industriel	61
III. Les liquides ioniques	62
1. Définition	62
2. Historique	63
3. Propriétés des liquides ioniques	64
4. Les challenges des liquides ioniques	68
IV. Interactions des liquides ioniques avec les polymères	69
1. Les liquides ioniques et l'amidon	69
1.1. Les liquides ioniques comme solvants de l'amidon	69
1.2. Fonctionnalisation de l'amidon	72

1.3. Plastification de l'amidon par les liquides ioniques	73
2. Les liquides ioniques et l'acétate de cellulose	77
2.1. Les liquides ioniques et la cellulose	77
2.2. Fonctionnalisation de la cellulose	79
2.3. Interactions des liquides ioniques avec l'acétate de cellulose	81
V. Le CO₂ supercritique	85
1. Définition de l'état supercritique	85
2. Propriétés physico-chimiques du CO ₂ supercritique	87
2.1. Pouvoir solvant du CO ₂	89
2.2. Polarité et viscosité du CO ₂	90
2.3. Diffusivité du CO ₂	90
3. Interactions polymère - CO ₂ supercritique	91
3.1. Solubilité du CO ₂ supercritique dans les polymères	91
a. La sorption du CO ₂ dans les polymères	91
b. Mesure de la solubilité du CO ₂ dans les polymères	94
3.2. Le gonflement des polymères par le CO ₂ supercritique	94
3.3. Propriétés des polymères sous l'effet du CO₂ supercritique	95
a. Effet du CO ₂ dissous sur la viscosité du polymère	95
b. Effet du CO ₂ dissous sur la transition vitreuse du polymère	96
4. Systèmes composés de liquides ioniques - CO ₂ supercritique	96
4.1. Solubilité du CO ₂ dans les liquides ioniques	96
4.2. Solubilité des liquides ioniques dans le CO ₂	97
VI. Conclusion	99
VII. Références bibliographiques	100
CHAPITRE 2 : Etude de la plastification de l'amidon par les liquides ioniques	111
I. Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch	115
1. Introduction	117
2. Experimental	120
2.1. Materials	120
2.2. Thermoplastic starch processing	121
2.3. Characterization	122
3. Results and discussion	123
3.1. Starch plasticization by extrusion processing	123
3.2. X-ray diffraction of TPS	124
3.3. Water absorption	127
3.4. Dynamic mechanical thermal analysis	132
3.5. Differential scanning calorimetry	134

4. Conclusion	137
5. References	139
6. Abstract	144
CHAPITRE 3 : Plastification de l'acétate de cellulose par les liquides ioniques	145
I. Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing	149
1. Introduction	151
2. Experimental	154
2.1. Materials	154
2.2. Melting process	154
2.3. Characterization	155
3. Results and discussion	156
3.1. Cellulose acetate processing	156
3.2. X-ray diffraction	159
3.3. Dynamic mechanical thermal analysis	161
3.4. Rheology measurement and tensile behavior	164
3.4.1. Rubbery plateau modulus	164
3.4.2. Tensile behavior	165
4. Conclusion	167
5. References	169
6. Abstract	174
CHAPITRE 4 : Effet du CO₂ supercritique sur les propriétés de l'amidon plastifié par les liquides ioniques	175
I. Effect of supercritical fluid on starch-based polymer proceed with ionic liquid	179
1. Introduction	181
2. Experimental	184
2.1. Materials	184
2.2. Processing	184
2.3. Characterization	186
3. Results and discussion	187
3.1. X-ray diffraction analysis	187
3.1.1. Sample proceed in batch autoclave	187
3.1.2. Samples obtained by extrusion process	190
3.2 DSC analysis	193
3.2.1. Sample proceed in batch autoclave	193

3.2.2. Samples obtained by extrusion process	196
4. Conclusion	199
5. References	201
6. Abstract	206
CONCLUSION GENERALE	207
ANNEXES	211
I. Matériaux et techniques expérimentales	213
1. Matières premières	213
2. Techniques de mise en œuvre	214
2.1. Mini-extrudeuse	214
2.2. Autoclave	215
2.3. Mise en forme à la presse	216
3. Conditionnement des échantillons	216
4. Techniques de caractérisation	216
4.1. Absorption en eau	216
4.2. Diffraction rayon X (DRX)	217
4.3. Analyses thermomécaniques (DMTA)	217
4.4. Analyses calorimétriques (DSC)	217
4.5. Analyses rhéologiques	218
4.6. Analyses mécanique	218
II. Biodégradabilité des formulations étudiées	219
1. Préparation du test	219
2. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)	219
3. Application aux formulations étudiées	221
3.1 Formulations à base d'acétate de cellulose	221
3.2 Formulations à base d'amidon	223
III. Evolution de la structure des formulations à base d'amidon	225
RESUME – ABSTRACT	229

Introduction générale

Les polymères de synthèse ont offert à notre société plusieurs bénéfices. Les matériaux plastiques qui en découlent ont connu un développement intense dans **l'ensemble des secteurs de l'industrie et de la vie quotidienne**. Leur essor **extraordinaire s'explique** par leurs nombreuses qualités : **facilité de mise en œuvre**, faible densité, propriétés mécaniques ajustables, bonne stabilité chimique et faible coût. Néanmoins, ces plastiques issus de la pétrochimie ne répondent pas à toutes les attentes, notamment celles qui portent sur leurs impacts écologiques à travers la question de leurs fins de vie à court terme. De plus, la diminution des ressources **fossiles, l'augmentation du prix de pétrole et l'aggravation des problématiques liées** aux émissions de CO₂ **poussent aujourd'hui les gouvernements et les consommateurs à s'orienter vers de nouvelles solutions de matériaux s'inscrivant dans une** perspective de développement durable.

Aujourd'hui, les biopolymères occupent une position de choix pour répondre à ces **problématiques**. Parmi les **polymères naturels, l'amidon est un biopolymère** abondant, renouvelable et non toxique. Ce polymère présente un intérêt grandissant **d'un point de vue industriel pour de nombreuses applications**. Du fait de sa **structure compacte due à un réseau dense de liaisons hydrogènes intermoléculaires, l'amidon** est transformé en amidon thermoplastique (TPS) afin de répondre aux exigences industrielles en terme notamment de processabilité et de propriétés mécaniques. **L'acétate de cellulose (CA) est un autre polymère, qui est issu d'une ressource** naturelle et constitue **l'une des formes les plus importantes des dérivées de la cellulose**. Les **caractéristiques qui font de l'acétate de cellulose un polymère** prometteur sont : sa renouvelabilité, sa non-toxicité, son faible coût et sa biodégradabilité.

L'association des liquides ioniques et des fluides supercritiques (notamment le CO₂ supercritique) constitue actuellement dans de nombreuses thématiques, une **alternative viable à l'utilisation de solvants organiques** qui sont dans la plus part du temps non environnementalement compatibles.

D'une part, les liquides ioniques (LIs) qui sont des sels fondus, constitués d'une **combinaison d'un cation et d'un anion, présentent des propriétés intéressantes** comme une pression de vapeur saturante négligeable, une non-inflammabilité, une **bonne conductivité ionique ainsi qu'une stabilité thermique et électrochimique**. Il a été montré que certains d'entre eux ont la capacité de solubiliser les biopolymères **comme l'amidon, la cellulose ou d'autres carbohydrates**. Cela est liée à leurs aptitudes de destruction du réseau inter et intramoléculaire en formant des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles des polysaccharides.

D'autre part, le CO₂ supercritique constitue une alternative crédible à l'utilisation des solvants organiques notamment dans la mise en œuvre des biopolymères, du fait d'un certain nombre d'avantages comme : la non toxicité, l'ininflammabilité, des propriétés ajustables en fonction de la pression et de la température appliquées.

L'objectif de ce travail consiste dans un premier temps à réaliser la plastification et la **transformation de l'amidon de maïs d'une part et de l'acétate de cellulose d'autre part**, avec différents liquides **ioniques par un procédé de mise en œuvre en voie fondue**. On s'est plus particulièrement attaché à étudier les interactions développées **et l'effet des liquides ioniques sur les différentes propriétés des matériaux préparés**. **Dans un deuxième temps, on s'est intéressé à étudier l'effet du CO₂ supercritique sur la mise en œuvre et sur les propriétés de l'amidon plastifié par les liquides ioniques.**

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre (1) **de cette thèse sera consacré à l'étude** bibliographique **portant sur la structure, la mise œuvre et les propriétés de l'amidon et de l'acétate de cellulose**, notamment en présence des liquides ioniques. Les travaux les plus **pertinents sur l'interaction et les effets du CO₂ sur les liquides ioniques et les polymères** seront apportés.

Le deuxième chapitre (2) **sera dédié à la réalisation de la plastification de l'amidon par les liquides ioniques en voie fondue (par extrusion) et à la compréhension des interactions développées dans le système composé de l'amidon et du liquide ionique.**

On s'est attaché à étudier l'effet du type et de la concentration du liquide ionique sur les propriétés de l'amidon thermoplastique. **On a regardé aussi l'effet de l'eau sur ces propriétés.** A chaque fois nous avons comparé les résultats à ceux obtenus avec le glycérol, agent classiquement utilisé.

Le chapitre (3) sera porté sur une étude originale, faiblement référencée dans la bibliographie, et qui est celle de plastifier **l'un des dérivés les plus importants** de la cellulose (acétate de cellulose) avec les liquides ioniques par extrusion. Le savoir-faire du chapitre (2) **sera utilisé dans cette partie.** **L'étude des interactions des liquides ioniques sur l'acétate de cellulose et leurs influences sur les propriétés du matériau à base d'acétate de cellulose seront abordées.**

Enfin, le dernier chapitre (4) **sera consacré d'une part à l'étude de l'apport du CO₂ supercritique sur le procédé de mise en œuvre de l'amidon avec les liquides ioniques et d'autre part, sur l'effet du CO₂ sur les propriétés de l'amidon plastifié.**

Les chapitres 2 à 4 sont rédigés sur la base de publications soumises à des journaux scientifiques.

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

I. L'amidon

1. L'amidon natif

L'amidon, après la cellulose est le bio-polymère le plus abondant [1]. Il constitue la réserve d'énergie des plantes. On l'extrait de différentes sources végétales, notamment des tubercules (pomme de terre, manioc) et des céréales (maïs, blé ou riz). La production européenne en amidon pour l'année 2012 est évaluée à 10 millions de tonnes, ce qui représente 14% de la production mondiale (<http://www.aaf-eu.org/>). L'amidon de maïs et de blé sont les deux sources de production majoritaire en Europe (figure 1).

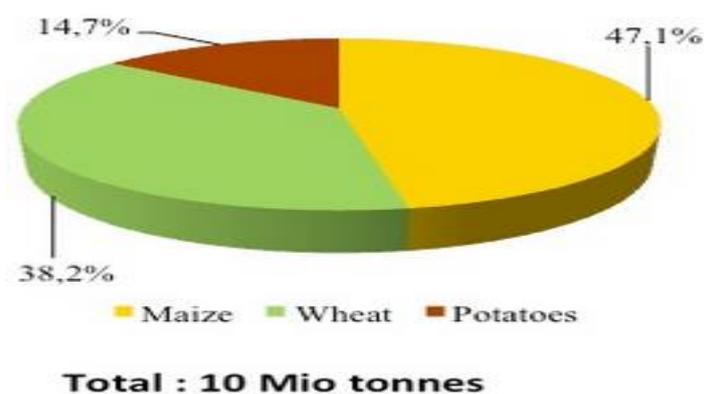


Figure 1. Les sources de production européenne en amidon pour l'année 2012 (<http://www.aaf-eu.org/>).

L'amidon trouve essentiellement son utilisation dans le domaine alimentaire (51%), mais d'autres domaines d'applications (49%) existent également [2] comme le montre le tableau 1.

L'amidon se trouve dans les plantes sous forme de granules dont la taille (diamètre compris entre 0.1 et 200 μm) [3, 4] et la forme (sphère, ellipsoïde ou polygonale) dépendent de l'origine botanique (tableau 2) [5].

Industry	Use of starch/modified starch
Adhesive	Adhesive production
Agrochemical	Mulches, pesticide delivery, seed coatings
Cosmetics	Face and talcum powders
Detergent	Surfactants, builders,co-builders
Food	Viscosity modifier, glazing agent
Medical	Plasma extender/replacers
Oil drilling	Viscosity modifier
Pharmaceuticals	Diluent, binder, drug delivery
Plastics	Biodegradable filler
Textile	Sizing, finishing and printing, fire resistance

Tableau 1. Les différents domaines **d'application de l'amidon** [6].

Starch	Type	Shape	Distribution	Size (µm)
Barley	Cereal	Lenticular (A-type), spherical (B-type)	Bimodal	14-25, 2-5
Maize (waxy and normal)	Cereal	Spherical / polyhedral	Unimodal	2-30
Amylomaize	Cereal	Irregular	Unimodal	2-30
Millet	Cereal	Polyhedral	Unimodal	4-12
Oat	Cereal	Polyhedral	Unimodal	3-10 (single) 80 (compound)
Pea	Legume	Rentiform (single)	Unimodal	5-10
Potato	Tuber	Lenticular	Unimodal	5-100
Rice	Cereal	Polyhedral	Unimodal	3-8 (single) 150 (compound)
Wheat	Cereal	Lenticular (A-type)	Bimodal	2-10
			Spherical (B-type)	

Tableau 2. Formes, distributions **et tailles des granules d'amidon en fonction de l'origine botanique** [5].

L'amidon extrait des cellules végétales est composé d'un mélange de deux homopolymères de l' α -D-glucoyranose: l'amylose, polymère linéaire formé d'unités glucose liées par des liaisons α -(1-4) et l'amylopectine, polymère fortement ramifié, d'unités glucose avec des liaisons α -(1,6). Ces deux composés représentent

approximativement 98 à 99% du poids sec de l'amidon [7]. La teneur en eau à l'équilibre dans l'humidité de l'air varie entre 10 et 12% pour les céréales et entre 14 et 18% dans le cas des tubercules.

L'amidon contient aussi des composés en quantités minoritaires comme les lipides, les protéines et des composés phosphorés et dont les proportions dépendent de l'origine botanique (tableau 3) [8, 9].

Starch characteristics				
Type	Maize	Wheat	Potato	Cassava
Granule size (μm)	2-30	1-45	5-100	4-35
Phosphate (%, w/w)	0.02	0.06	0.08	0.01
Protein (%, w/w)	0.35	0.4	0.06	0.1
Lipid (%, w/w)	0.7	0.8	0.05	0.1
Size of world market (millions of tons per year)	39.4	4.1	2.6	2.5

Tableau 3. Proportion des composants minoritaires en fonction de l'origine botanique de l'amidon [10].

La variation de la structure granulaire, du rapport amylose/amylopectine et des constituants minoritaires de l'amidon vont influencer ses propriétés et son utilisation.

1.1. L'amylose

L'amylose contenue à hauteur de 15 à 35% dans un amidon classique [11] est un polymère linéaire composé d'unités de D-glucose reliées par des liaisons α -(1-4). Chaque chaîne comporte une unité réductrice et une autre non réductrice [12] (figure 2).

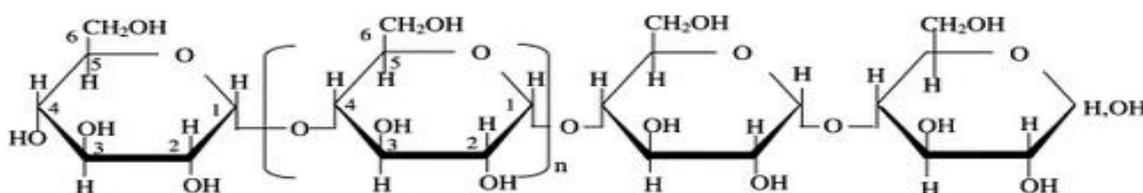


Figure 2. Structure de l'amylose [13].

L'amylose présente une masse moléculaire comprise entre 10^5 et 10^6 g/mol, ce qui correspond à un degré de polymérisation (DP) de 1000 à 10,000 unités glucose. La proportion de glucose dans l'amylose présentant des liaisons α -(1-6) est inférieure à 0.5% [14]. Du fait de ces branchements faibles, l'amylose a tendance à former des agrégats semi-cristallins insolubles.

Les chaînes d'amyloses s'organisent suivant une conformation en hélice simple ou double autour de la liaison α -(1-4). L'hélice formée est composée de six motifs glucosidiques stabilisés par les liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles et conduisant à la formation d'une cavité hydrophobe. Cette cavité va être le siège d'un phénomène de complexation de l'amylose avec des molécules apolaires comme l'iode. L'amylose peut présenter plusieurs formes cristallines avec différentes configurations d'assemblage des hélices.

1.2. L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère composé de deux types de liaisons : des liaisons α -(1-4) majoritaires (de l'ordre de 96%) et des liaisons α -(1-6) minoritaires (de l'ordre de 4%) qui engendrent des ramifications [15]. La structure de l'amylopectine est présentée dans la figure 3.

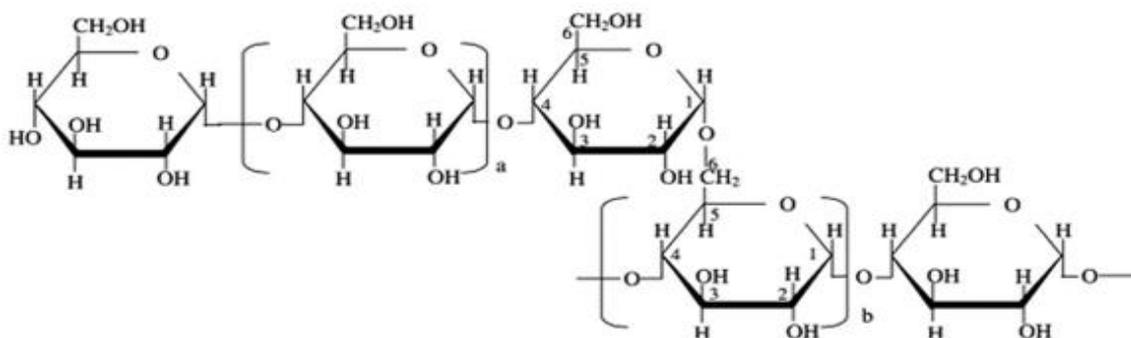


Figure 3. Structure de l'amylopectine [16].

La masse molaire de l'amylopectine est évaluée entre 10^7 et 10^9 g/mol. L'amylopectine présente une structure sous forme de grappes et elle est composée de 3 types de chaînes (figure 4) [17, 18] :

-Chaines de type A avec un degré de polymérisation proche de 15, formants des chaînes courtes sans branchement.

-Chaines de type B avec un degré de polymérisation proche de 45, formants des chaînes branchées avec les chaînes A.

-Chaines de type C avec un degré de polymérisation proche de 60, chaînes portant le groupe réducteur de la molécule, néanmoins, la présence éventuelle d'un groupe réducteur n'est pas significative, et les chaînes C peuvent être considérées comme des chaînes B [19].

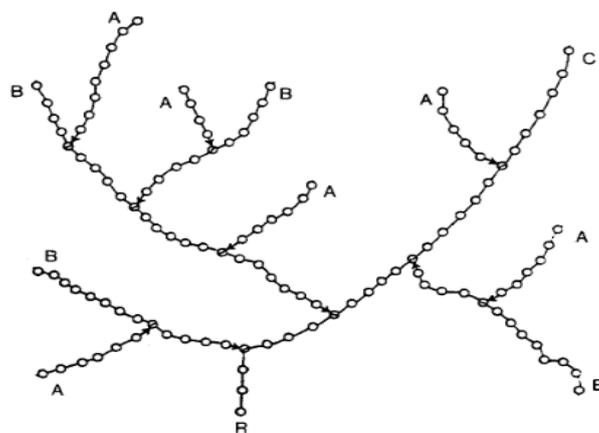


Figure 4. Principaux types de chaînes dans l'amylopectine [20].

1.3. Grain semi-cristallin

Le grain d'amidon possède une structure qui présente une alternance de zones cristallines et amorphes autour **d'une position appelée le hile** (figure 5) (Gallant, Bouchet & Baldwin, 1997).

La structure cristalline présente deux types de cohésions : une cohésion tangentielle du fait de la présence de liaisons intermoléculaires et une cohésion radiale suivant **l'axe longitudinal** des molécules [7]. La zone cristalline est essentiellement constituée de double hélices de chaînes externes **d'amylopectine de type A** [7] alors que la zone amorphe est constituée **majoritairement d'amylose et d'une fraction d'amylopectine** avec des chaînes longues et branchées [21].

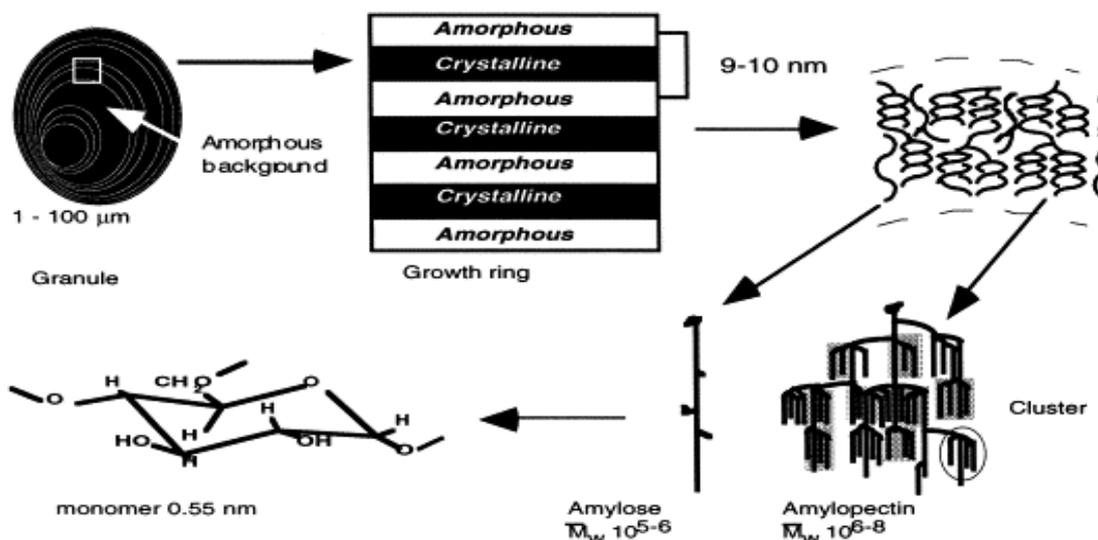


Figure 5. Représentation schématique des différents niveaux de structure du granule d'amidon [8].

La diffraction rayon x (DRX) est une technique largement utilisée pour caractériser la structure et permet aussi d'avoir des mesures de cristallinité des matériaux. Le grain d'amidon natif présente deux principaux types de diagramme de diffraction [18, 22] comme le montre la figure 6.

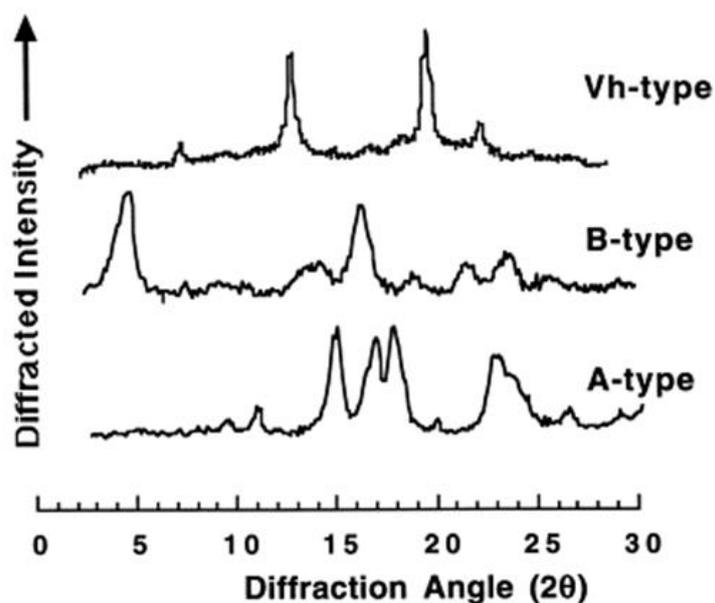


Figure 6. Diagramme de diffraction rayon X de type A, B et V_h de l'amidon [8].

Le type A est essentiellement attribué aux amidons de céréales et le type B aux amidons de tubercules et aux amidons riches en amylose (tableau 4) [5, 23].

Le diagramme de diffraction de type C est un mélange du diagramme de type A et de type B, caractéristique des amidons de légumineuses **mais aussi d'un certain nombre de céréales cultivées dans des conditions d'humidités et de températures particulières** [24].

La cristallinité de type V_h est due à la compléxation de l'amylose avec des acides gras et des mono-glycérides. Ce phénomène apparaît lors de la gélatinisation de l'amidon. Il est observé par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide la formation de complexes amylose-lipides amorphes **dans l'amidon natif de riz, de maïs** et d'avoine [25, 26].

Starch type	X-ray diffraction pattern	Characteristics
Wheat	A	Bread wheat
Rye	A	Population type
Barley	A	Noraml amylose, covered High-amylopectin, covered High amylose, covered
Waxy maize	A	High-amylopectin
Potato	B	Starch potato High-amylopectin
Pea	C	Smooth yellow pea

Tableau 4. Les différents types de diffraction rayon x en fonction de l'origine botanique de l'amidon [27].

L'amidon présente un taux de cristallinité qui dépend de son origine botanique [28]. Cette cristallinité affecte les propriétés **mécaniques et physiques d'un certain nombre de produits à base d'amidon**. Son contrôle est primordial pour maîtriser la mise en **œuvre** et le développement de nouveaux produits [29, 30].

2. L'amidon thermoplastique

A l'état natif, l'amidon présente un dense réseau de liaisons hydrogènes intermoléculaires et ces interactions vont engendrer une température de fusion du polymère plus haute que sa température de dégradation.

Pour répondre à cette problématique et pouvoir transformer cet amidon par les **procédés conventionnels, il est nécessaire d'incorporer des plastifiants (figure 7)**.

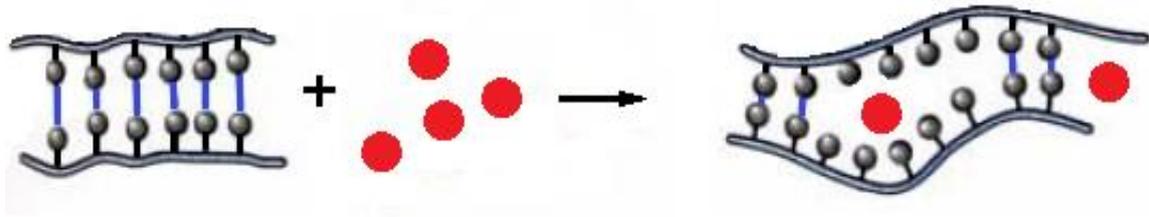


Figure 7. Schéma du mécanisme de plastification.

Les plastifiants classiquement utilisés, sont généralement des molécules de faible masse molaire, ce qui permet dans le cas de l'amidon, d'obtenir ce qu'on appelle de l'amidon thermoplastique (TPS).

La fonction du plastifiant est d'induire une mobilité des chaînes en créant du volume libre, ce qui se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse, de la température de fusion et de la viscosité du polymère (figure 8) [31].

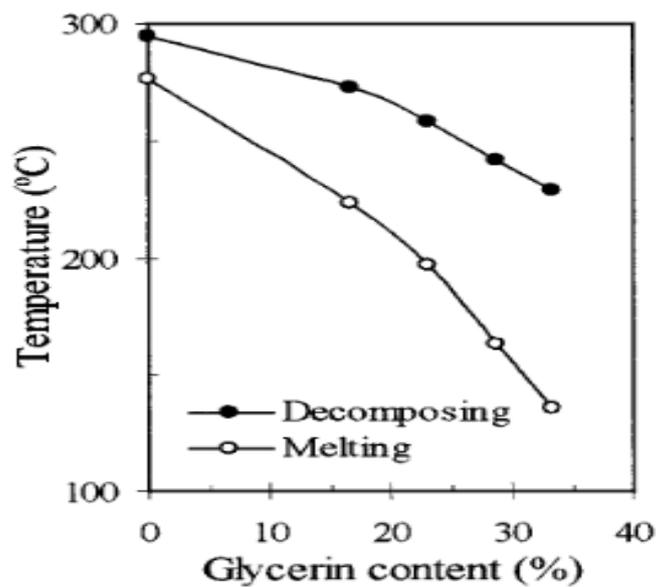


Figure 8. Effet de la concentration du glycérol sur la fenêtre de processabilité de l'amidon thermoplastique [31].

2.1. Les plastifiants de l'amidon

Il existe un certain nombre de molécules susceptibles de plastifier l'amidon [32, 33]. La plus part de ces molécules sont hydrophiles. Les plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon sont donnés dans le tableau 5.

Source d'amidon	Plastifiant	Concentration en plastifiant (% wt)
Amidon de blé	Glycérol	65
	Sorbitol	65
Amidon de pomme de terre	Glycérol–xylitol	40
	Glycérol–sorbitol	40
	Xylitol–sorbitol	40
Amidon de riz	Glycérol	20, 25, 30, 35
	Polyéthylène glycol	3, 6, 9
	Sorbitol	30, 35, 40, 45
	Autres (formamide, urée, propylène et triéthylène glycol)	10–30

Tableau 5. **Plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon** [34].

Parmi ces plastifiants, **l'eau occupe une position importante** [35]. Néanmoins, c'est un plastifiant susceptible de subir un phénomène **d'évaporation pendant la mise en forme ou le stockage du matériau**. Cette évolution de la quantité d'eau peut avoir une incidence sur la structure (phénomène de rétrogradation) et sur les propriétés du matériau.

D'autres composés répondent à cette problématique notamment les polyols. Le glycérol est le plastifiant le plus référencé et le plus utilisé dans la plastification de **l'amidon** [36, 37]. **D'autres polyols sont** également utilisés comme le glycol, le sorbitol ou le glucose [34, 38, 39].

Un autre aspect important à prendre en compte est **l'interaction de l'eau avec l'amidon ou l'amidon thermoplastique**. Comme ça été mentionné [35, 40], l'eau agit comme un plastifiant et interagit différemment avec l'amidon en fonction de la **quantité d'eau présente dans le matériau**. En fonction de cette quantité, l'eau peut se trouver sous différents états. La première étape de cette interaction **est l'absorption de l'eau et l'établissant de liaisons hydrogènes avec l'amidon** et ceci pour une faible teneur en eau. A forte humidité relative, **il y'a formation de liaisons complexes**, ce qui **peut engendrer la formation d'une phase liquide** (Fringant et al., 1996).

Godbillot et al. (2006) [41] ont déterminé les diagrammes d'absorptions isothermes en eau pour l'amidon plastifié obtenu par voie solvant avec différentes concentrations en glycérol afin de comprendre les interactions susceptibles d'exister dans le système ternaire composés de l'amidon, glycérol et eau (figure 9).

Ils ont montré que l'effet du plastifiant sur l'absorption en eau des films d'amidons dépendait du taux de glycérol mais aussi de la valeur d'humidité relative appliquée (% HR). La saturation de l'amidon avec du glycérol est aussi une fonction de l'humidité relative et de la concentration en glycérol.

La quantité maximale de glycérol liée à l'amidon est de 23%. Les auteurs ont proposé une interprétation chimique de cette valeur qui correspond à un rapport stœchiométrique de 1:2 glycérol / unité glucose. Le point de saturation dépend de plusieurs facteurs, notamment l'origine botanique de l'amidon utilisé, du taux de conditionnement en eau et du plastifiant utilisé [42].

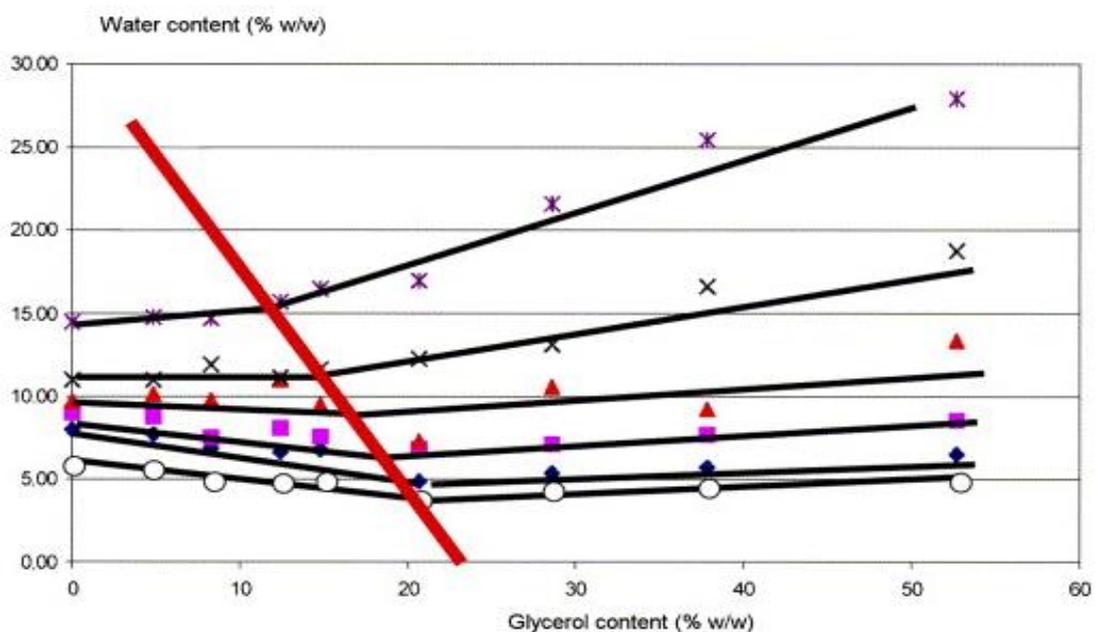


Figure 9. Représentation graphique des isothermes de sorption de l'eau dans l'amidon en fonction de la concentration de glycérol et de l'humidité relative (% HR) (○11%, ◆33%, ◻44%, ▲58%, ×68%, ✱80%) [41].

2.2. Techniques de mise en forme de l'amidon

Il existe deux principales techniques **utilisées pour transformer l'amidon**. Ces deux techniques suivent deux voies **de mise en œuvre** : la voie solvant (par coulée) et la voie fondue par extrusion. Elles se différencient notamment **par la quantité d'eau** utilisée.

a. Voie solvant

Pour mettre en forme l'amidon, un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à une technique de mise en forme par voie solvant (figure 10). C'est une technique utilisée en vue d'obtenir un film en utilisant le phénomène de gélatinisation de l'amidon.

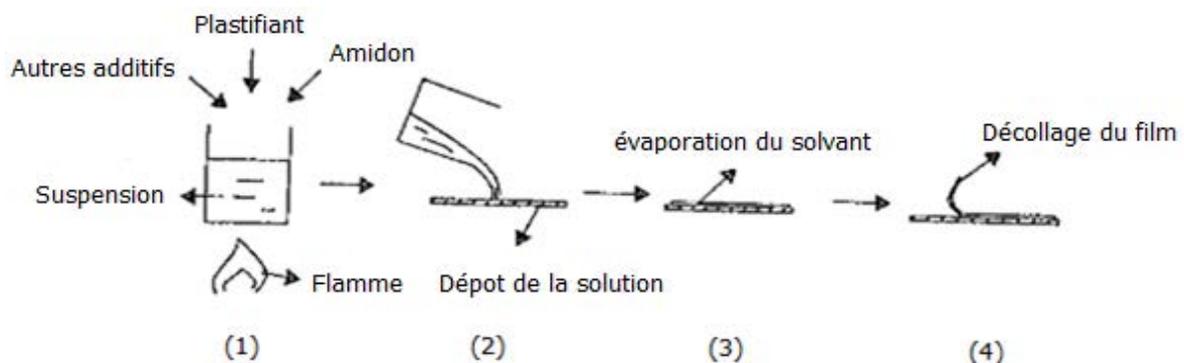


Figure 10. Amidon thermoplastique (TPS) obtenu par voie solvant. (1) formulation d'amidon en suspension soumise à l'effet thermique (2) dépôt de la solution sur une plateforme plane (3) refroidissement et évaporation du solvant (4) décollage du film du support.

Ce phénomène de gélatinisation **se produit quand l'amidon est soumis à une certaine température, dite température de gélatinisation, et cela en présence d'une quantité d'eau en excès.**

Il a été montré par un certain nombre d'auteurs que cette température peut être comprise entre 50 et 70 °C pour une fraction en eau supérieure à 0.7. Néanmoins, elle dépend de beaucoup de facteurs, comme par exemple **l'origine botanique de l'amidon** (tableau 6) [43].

Starch	ΔH (cal/g)	T_{start} (°C)	T_{max} (°C)	T_{end} (°C)
wheat	2.4	54	69	86
Corn	3.7	67	78	95
Potato	5.5	57	71	94
Rice	3.4	66	82	100

Tableau 6. Dépendance des températures et enthalpies de gélatinisation en fonction de l'origine botanique de l'amidon [43].

Au cours de la gélatinisation et sous l'effet thermique, le grain d'amidon subit plusieurs étapes de transformations : la sorption de l'eau, le gonflement, la dispersion puis le phénomène de rétrogradation et de gélification qui va conduire à la formation d'un gel (figure 11).

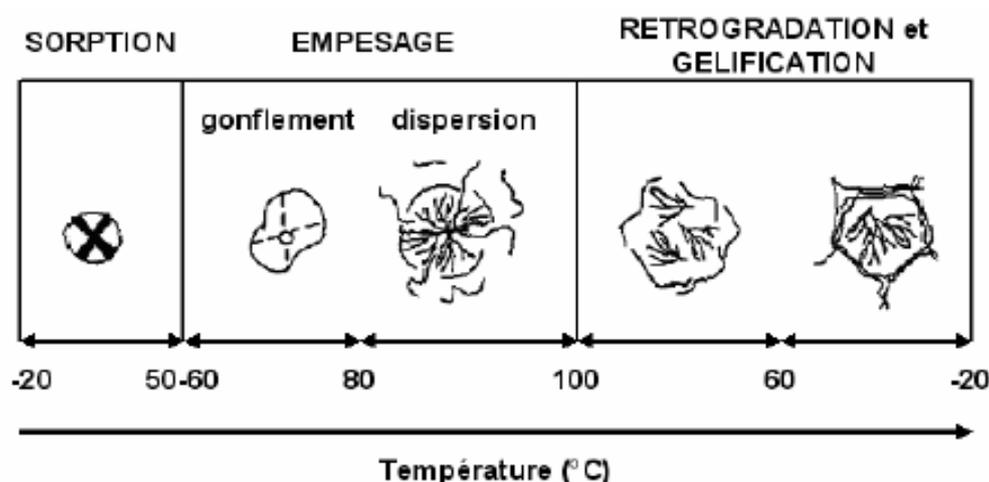


Figure 11. Etapes de transformation au cours de la gélatinisation de l'amidon.

Sous l'effet thermique, il y'a rupture des liaisons hydrogène et formation de liaisons avec les molécules d'eau. Ce phénomène conduit à la migration des macromolécules d'amylose à l'extérieur du grain et engendrer aussi une perte de la cristallinité [7].

Les propriétés de l'amidon obtenues avec cette technique sont dépendantes de la température et du temps de traitement. Koch et al. (2010) [44] ont noté qu'un traitement de 15 min à 150 °C pouvait induire une dégradation des films d'amidon. Il a été noté aussi que l'effet de la température sur la dégradation du matériau est plus fort que l'effet du temps de traitement.

b. Voie fondue

L'extrusion est la technique la plus utilisée pour mettre en forme et transformer un certain nombre de polymères, **notamment l'amidon à l'échelle industrielle** contrairement à la méthode par voie solvant.

Dans ce cas, pour transformer (déstructurer) **l'amidon en une phase fondue**, il est **nécessaire d'amener de l'énergie thermique (chauffage)** mais aussi de l'énergie mécanique (cisaillement) **sous un faible taux d'humidité en présence de plastifiants**.

Comme pour la voie solvant, **au cours de l'extrusion, les grains d'amidon** subissent un certain nombre **d'étapes** de transformation en présence de plastifiants afin **d'obtenir** un matériau homogène [45] : (1) fragmentation des **grain d'amidon**, (2) rupture des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires, (3) fusion et (4) phénomène de dépolymérisation (figure 12).

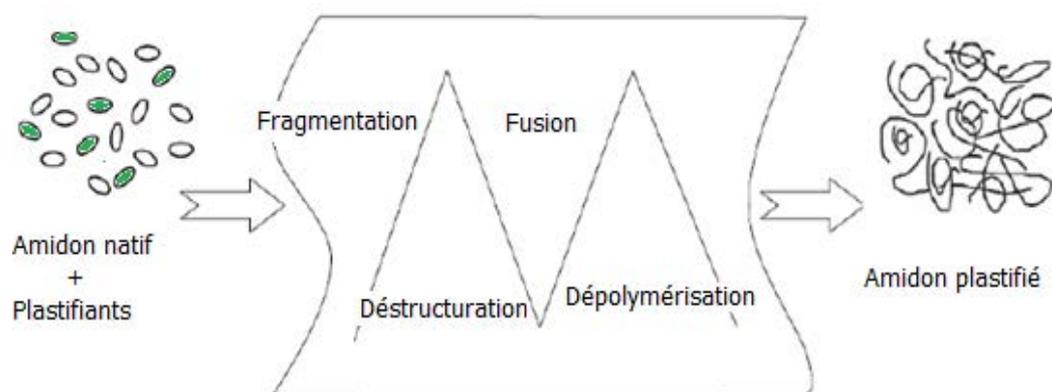


Figure 12. Etapes **de transformation de l'amidon par extrusion**.

La température de transformation est fortement dépendante du taux de plastifiant utilisé. Van Soest et al. (1996) [46] **ont montré que sous l'effet de la température, de la présence de plastifiant et sous l'action thermomécanique, l'amidon** peut être déstructurer en une matière thermoplastique.

La déstructuration de l'amidon en présence d'eau après différents traitements thermiques et/ou mécaniques **a été étudiée par un certain nombre d'auteurs** dont Barron et al. (2000) [47].

Ces auteurs ont montré que un traitement purement mécanique ou purement thermique ne permet de réduire respectivement que de 24 à 50 % et de 61 à 76 % la cristallinité native de l'amidon (tableau 7) [47, 48].

	Starch origin	T (°C)	SME (J/g)	Crystallinity loss (WAXS) (%)
Thermal process	Smooth pea	150	0	61
	Waxy maize	155	0	76
Mechanical process	Smooth pea	25	1000	50
	Waxy maize	25	750	24
Thermo-mechanical process	Smooth pea	95	90	25
		150	75	Complete
		155	250	complete
	Waxy maize	100	30	20

Tableau 7. **Mise en œuvre** et caractéristiques des amidons thermomécaniquement traités [48].

Un schéma de la déstructuration des grains d'amidon sous action thermique et mécanique est proposé dans la figure 13.

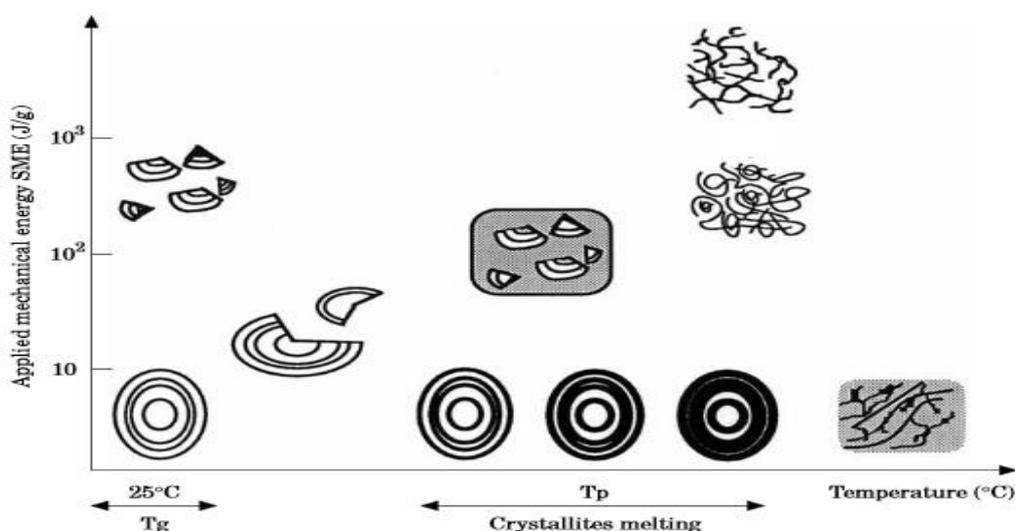


Figure 13. Représentation schématique de la déstructuration des grains d'amidon sous l'effet du cisaillement et de la température [48].

L'intensité du traitement mécanique à travers le paramètre qui est l'énergie mécanique spécifique (EMS) présente une influence importante dans la déstructuration de l'amidon natif [49, 50].

L'énergie mécanique spécifique dépend d'un certain nombre de paramètres de mise en œuvre comme la température et la vitesse de rotation des vis. Elle est calculée comme la combinaison des contraintes et des gradients de cisaillement appliqués à une masse de matière fondue suivant la relation suivante :

$$\text{EMS (KJ/Kg)} = \frac{\text{Vitesse de rotation x couple de la vis}}{\text{débit massique}} \quad (\text{eq. 1})$$

Barron et al. (2001) [48] ont montré qu'une déstructuration complète est obtenue pour des EMS supérieurs à 100 J/g. Wiedmann et al. (1991) [51] ont montré que l'énergie mécanique spécifique subissait une décroissance avec le taux d'humidité. Wojtowicz et al. (2010) [52] préconise dans le cas d'une extrusion de l'amidon avec 20% de glycérol, de réaliser la mise en œuvre avec des températures supérieurs à 110 °C et en présence de 10 à 20% d'eau.

Au cours de l'extrusion, l'amidon peut subir une dégradation qui se manifeste notamment par des scissions de chaînes caractérisées par des mesures de viscosité intrinsèque et de chromatographie en exclusion stérique [50, 53-55].

Il a été montré que le traitement mécanique aboutissait à une dégradation, en réduisant la masse molaire de l'amidon, que le traitement purement thermique [56-58]. Davidson et al. (1984) [59] ont souligné que la dégradation mécanique se produisait essentiellement à basse température alors que la dégradation thermique se produisait quant à elle à haute température.

Des études de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont montré que durant le processus d'extrusion de l'amidon, c'est l'amylopectine qui se trouve fortement dégradée [60]. En effet, Willett et al. (1997) [61] ont montré une réduction de la masse molaire de l'amidon de type « waxy » (entièrement constitué d'amylopectine), avec un pic d'amylopectine qui se déplace vers des temps d'élution plus longs (figure 14). Un mécanisme de dégradation de l'amylopectine a été rapporté impliquant la rupture des liaisons α -(1-6) localisées à proximité des extrémités réductrices [62].

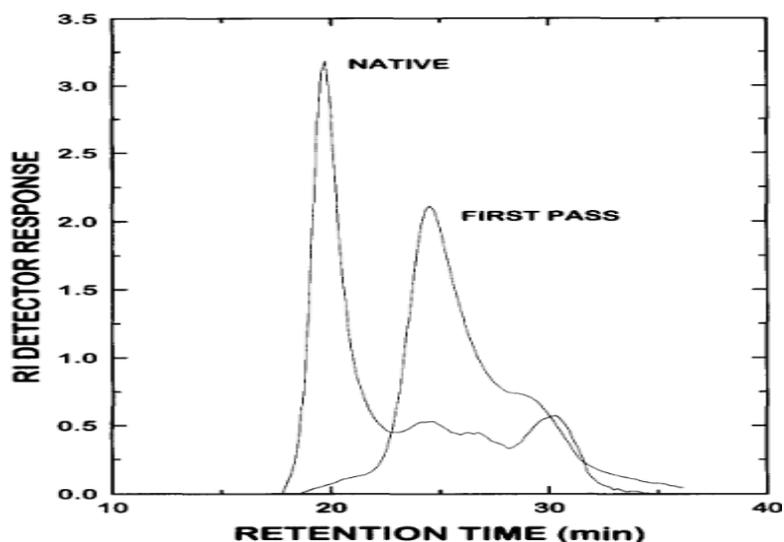


Figure 14. chromatographie d'exclusion stérique de l'amidon et de l'amidon extrudé [61].

3. Propriétés des amidons thermoplastiques

3.1 Propriétés thermiques et structurales

a. Les transitions thermiques **de l'amidon thermoplastique**

La température de transition vitreuse (T_g) **de l'amidon natif est difficilement** mesurable néanmoins une estimation par extrapolation a été proposée par un certain **nombre d'auteurs. Cette transition thermique est estimée à environ 240 °C** [63].

Pour l'amidon thermoplastique, la température de transition vitreuse est fonction de la quantité et du type de plastifiant incorporé (figure 15). La T_g **de l'amidon plastifié** peut être calculée grâce au modèle de Couchman et al. (1978) [64], qui considère **une compatibilité entre les différents composants suivant l'équation 2.**

$$T_g = \frac{W_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + W_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}} \quad (\text{eq. 2})$$

Où w_1 , w_2 , T_{g1} et T_{g2} sont respectivement la fraction massique et la température de transition vitreuse de chacun des composés. ΔC_{p1} **et** ΔC_{p2} sont la variation de la capacité calorifique à la température de transition vitreuse pour les deux composés.

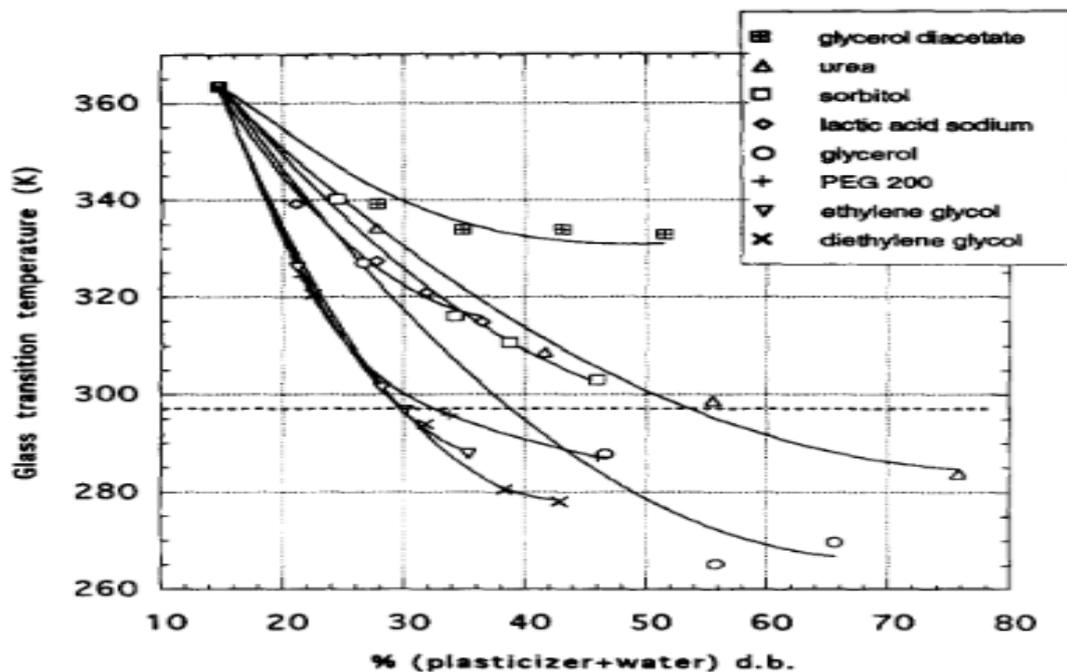


Figure 15. Variation de la transition vitreuse de l'amidon plastifié par différents plastifiants pour des échantillons conditionnés à 57% HR [40].

Forssell et al. (1997) [65] ont montré que la teneur en eau dans l'amidon thermoplastique dépend notamment de la quantité de plastifiant introduite dans le matériau (figure 16). Pour un pourcentage d'humidité relative donnée, l'augmentation de la concentration en plastifiant dans l'amidon thermoplastique accroît la quantité d'eau absorbée du fait des liaisons qui peuvent se créer entre l'eau et le glycérol mais aussi entre l'eau et l'amidon. De plus, au-dessous d'une certaine humidité relative, la quantité d'eau contenue dans l'amidon thermoplastique est inférieure à celle de l'amidon natif. Cela s'explique par la mise en place de liaisons fortes amidon-glycérol et qu'au-delà d'une certaine humidité relative ou une forte concentration de glycérol, des liaisons glycérol-eau peuvent être envisagées (cf. partie 2.1) [41] (figure 16).

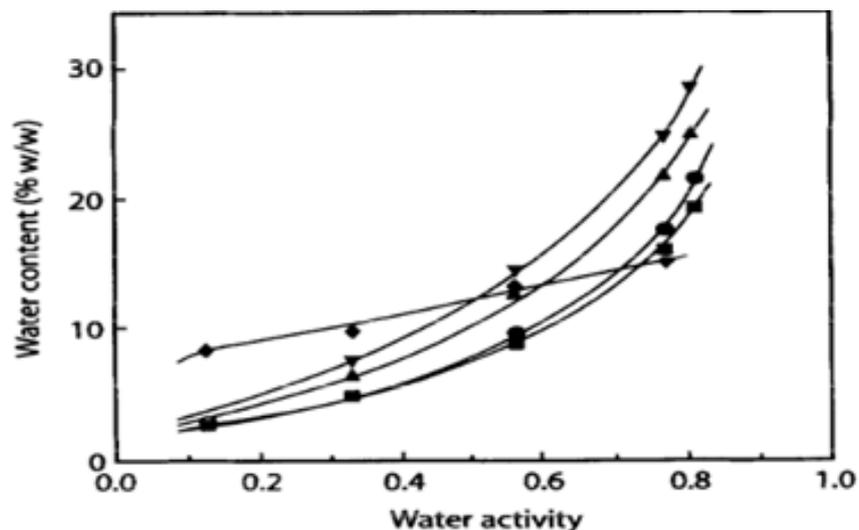


Figure 16. Courbe de sorption de l'eau à 20 °C, des granules d'amidon et de l'amidon plastifié par le glycérol. Amidon natif (◆), 14% de glycérol (■), 20% de glycérol (●), 29% de glycérol (▲), 39% de glycérol (▼) [65].

Forssell et al. (1997) [65] ont montré par analyse calorimétrique (DSC) que le thermogramme de l'amidon plastifié avec 20 % de glycérol et 9,7 % d'eau présente deux transitions vitreuses autour de -69 °C et 21 °C, ce qui suggère un système biphasique (figure 17). Cette distinction est d'autant plus visible que les concentrations en eau et en plastifiant (glycérol) augmentent.

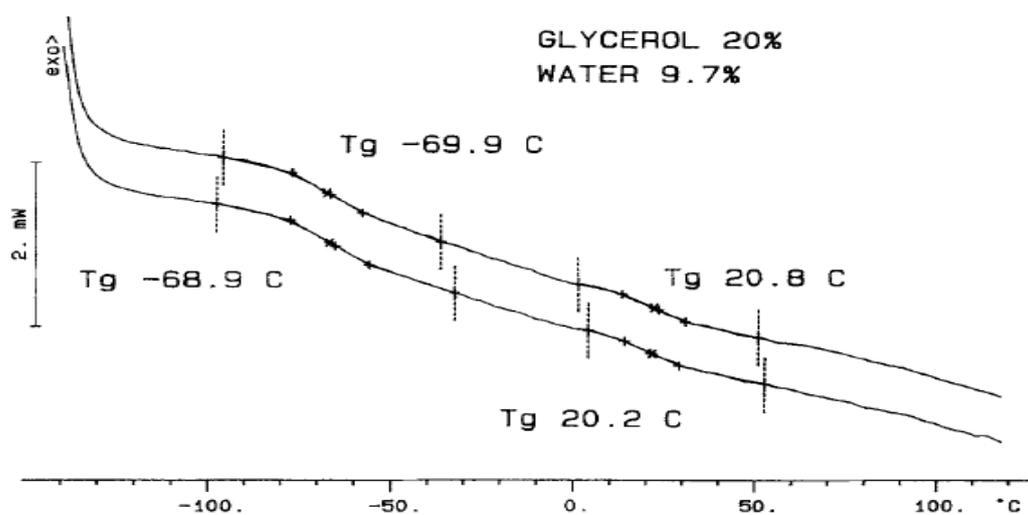


Figure 17. Thermogrammes DSC de l'amidon plastifié avec 20% de glycérol et de 9,7% d'eau [65].

La transition à haute température est **liée à la transition vitreuse de l'amidon plastifié** (phase riche en amidon) tandis que la transition à faible température est corrélée à une phase riche en plastifiant.

Forssell et al. (1997) [65] ont montré que la température de la transition à faible température est supérieure à la température de transition vitreuse du mélange glycérol-eau, du fait de la présence d'une phase pauvre en amidon (figure 18).

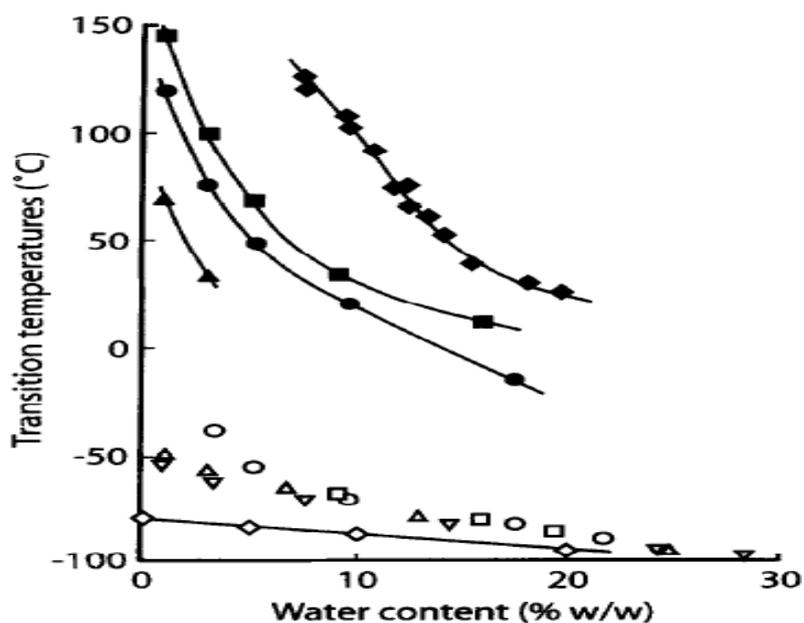


Figure 18. Température de transition vitreuse de la formulation amidon-glycérol-eau déterminée par DSC. Contenance en glycérol : 14% (□, ■), 20% (○, ●), 29% (△, ▲), 39% (▽), formulation amidon-eau (◆), formulation glycérol-eau (◇) [65].

Zhang et al. (2006) [36] ont comparé la plastification de l'amidon par deux plastifiants : le glycérol et le sorbitol. Ils ont noté une meilleure plastification pour les films amidon-glycérol avec une T_g proche de -70 °C. Par ailleurs, **les films d'amidon à base de glycérol sont plus sensibles à l'humidité et absorbent une plus grande quantité d'eau que les films d'amidon à base de sorbitol** [39]. Adhikari et al. (2010) [66] ont montré que le xylitol comparativement au glycérol, présente de meilleures interactions hydrogènes avec l'amidon.

b. La cristallinité de l'amidon thermoplastique

Van Soest et al. (1996) [46] ont montré que sous l'effet de la température, de la présence de plastifiants (glycérol et eau) et de l'apport d'une action mécanique (réacteur batch ou en extrusion), de l'amidon thermoplastique peut être obtenu. Une cristallinité résiduelle peut être observée dans le cas d'une utilisation d'une température de mise en œuvre plus faible que la température de fusion des cristallites d'amidon (figure 19).

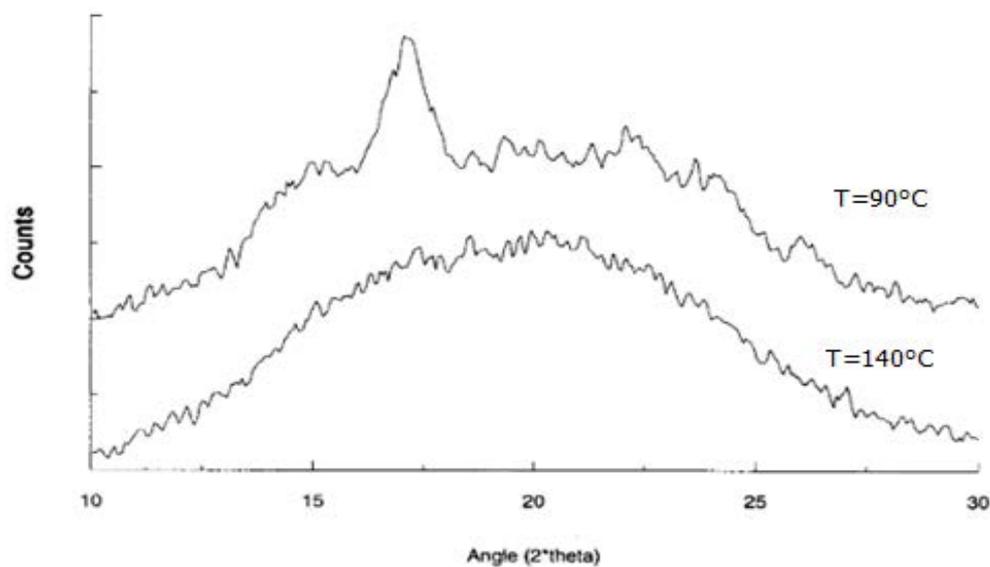


Figure 19. Diffractogramme rayon X de l'amidon thermoplastique (TPS) après extrusion de l'amidon de maïs avec 21% d'eau et 30% de glycérol à 90 et à 140 °C [46].

En fonction des paramètres de mise en œuvre et de conditionnements comme la température, l'humidité relative, la vitesse de rotation des vis et la composition du système, l'amidon thermoplastique recristallise sous plusieurs formes cristallines.

Le phénomène de recristallisation est imputé essentiellement à l'amylose, et ceci pour une composition d'amylose supérieure à 10% dans le grain d'amidon et qui va se complexer avec les agents endogènes et exogènes qui l'entoure [67]. En effet, il a été montré que l'amidon constitué de 100% d'amylopectine ne subissait aucun phénomène de recristallisation.

Néanmoins, il a été constaté récemment que dans certaines conditions, **l'amylopectine peut co-cristalliser avec l'amylose** pour donner le polymorphe de type B [68-71].

Il a été noté l'existence de trois types de cristallinité liés à la complexation de l'amylose : V_A , V_h et E_h (figure 20).

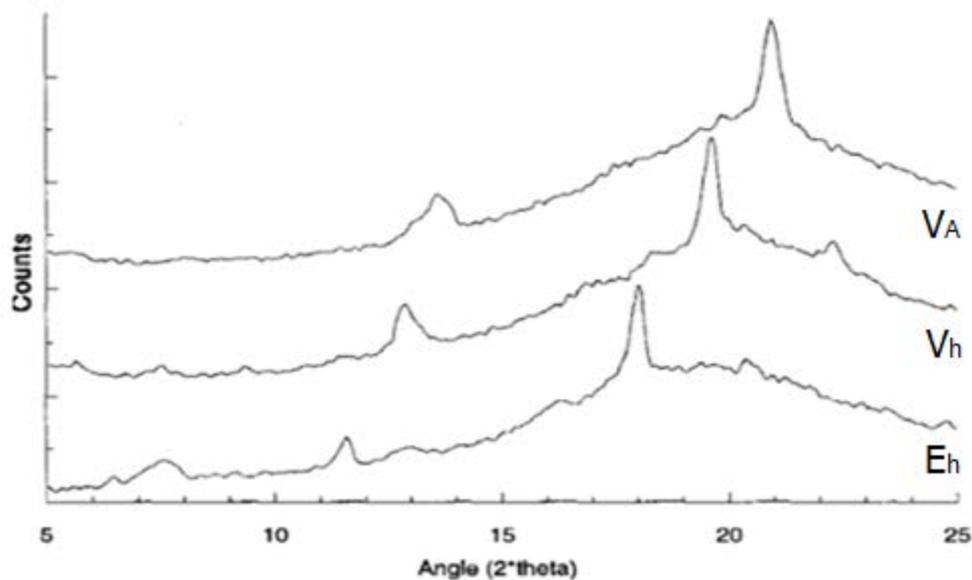


Figure 20. Les différents types de diffractogramme de type V de l'amidon thermoplastique [46].

Ces trois formes se différencient sur les paramètres de la maille cristalline de l'amylose. Van Soest et al. (1996) [46] ont lié l'apparition de ce types de cristallinité à l'intensité, au temps de traitement thermomécanique de l'amidon, mais aussi à l'origine botanique de l'amidon et au taux de lipides présents.

Chaque forme correspond à des conditions de traitement bien spécifiques. La structure V_A est rencontrée dans des amidons à fort taux d'amylose contenant moins de 10% d'eau après extrusion. Pour la cristallinité de type E_h , elle est observée pour des conditions de mise en œuvre élevées et une faible quantité d'eau. Il a été rapporté une possible évolution de la forme E_h vers la forme V_h [72].

La recristallisation de l'amidon thermoplastique (TPS) sous forme V_h est favorisée par le taux de glycérol présent dans le matériau (figure 21) [73]. Cela peut être attribuée

à la mobilité des chaînes d'amidon induite par le taux de plastifiant et qui va augmenter le phénomène de dissociation de l'amylose du grain d'amidon.

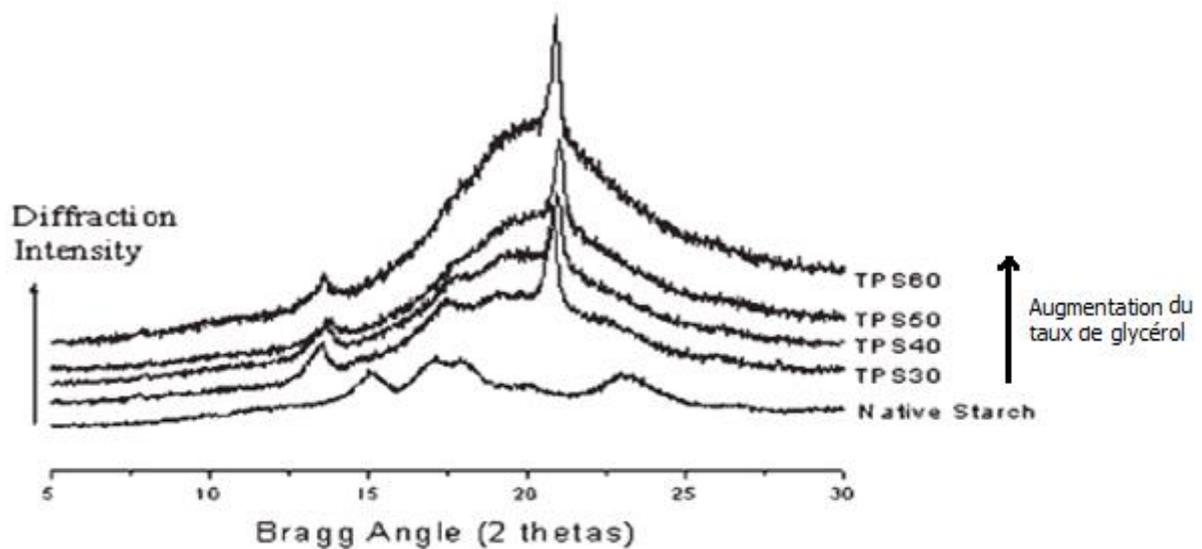


Figure 21. Diffractogramme rayon X de l'amidon natif et de l'amidon plastifié par différentes quantités de glycérol [73].

3.2. Propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique

Les propriétés mécaniques dépendent de la formulation utilisée et plus particulièrement du taux de plastifiant incorporé dans le matériau.

Van Soest et al. (1996) [74] ont montré que le taux d'humidité pouvait avoir une influence significative sur les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié. Pour un amidon plastifié avec 25% de glycérol, l'augmentation de la quantité d'eau présente dans le matériau, engendre une diminution du module d'élasticité.

Pour une faible quantité d'eau (5-7%), le module d'élasticité se situe entre 500-1000 MPa. L'augmentation de la quantité d'eau à 13-15 %, engendre une baisse du module d'élasticité à 10-100 MPa et présente à ce taux d'humidité une valeur maximale de l'allongement à la rupture (figure 22) [74] .

Au-delà de 15 % en eau, les caractéristiques mécaniques deviennent très faibles. Ceci s'explique par la réduction des interactions intermoléculaires amidon-amidon au profit des liaisons eau-amidon. Le comportement du système est assimilé à un gel [71].

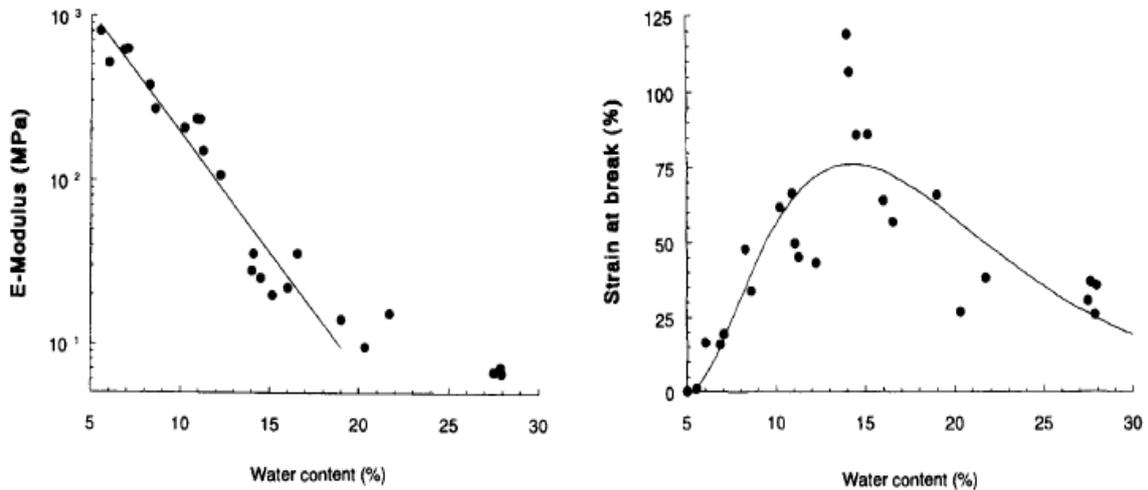


Figure 22. Module élastique et allongement à la rupture de l'amidon thermoplastique en fonction de la quantité d'eau. [74].

Dans le cas du glycérol, beaucoup d'auteurs ont rapporté un comportement mécanique classique qui consiste généralement en une augmentation de l'allongement ainsi qu'une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité avec l'augmentation du taux de plastifiant [75].

Ce comportement a été vérifié par Lourdin et al. (1997) [37] pour une concentration en glycérol supérieure à 12% (figure 23). Au-dessous de cette valeur de 12%, l'allongement à la rupture diminue avec le taux de plastifiant, et cette diminution a été liée au phénomène d'anti-plastification.

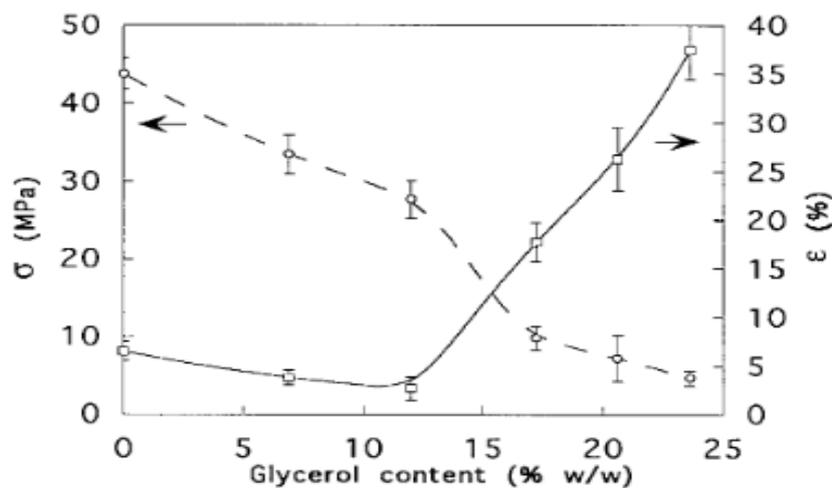


Figure 23. Contrainte maximale (○) et allongement à la rupture (□) de films d'amidon de pomme de terre en fonction de la quantité de glycérol à 25 °C [37].

Ce phénomène d'anti-plastification intervient généralement pour des concentrations en plastifiant et en eau faibles [76]. Ceci a été expliqué par la formation de liaisons polymère-plastifiant rendant le matériau rigide et cela pour une concentration en plastifiant en deçà d'une concentration critique.

Van Soest et al. (1996) [29] ont montré que la cristallinité et son évolution au court du temps pouvait avoir une influence sur les propriétés mécaniques. En effet, après avoir extrudé de l'amidon de pomme de terre en présence de glycérol et d'eau, les échantillons ont été conditionnés à 90% d'humidité relative pendant deux semaines. Ils notent une croissance de la cristallinité de type B de 5 à 30%, ce qui a induit une augmentation du module élastique de 10 à 70 MPa, ainsi qu'une augmentation de la contrainte à la rupture de 3 à 7 MPa et une diminution de l'allongement de 105 à 55%. Cet effet a été expliqué par la formation de liaisons entre l'amylose et l'amylopectine, rendant le matériau fragile.

Forssell et al. (1999) [71] ont également étudié l'effet du temps de conditionnement (8 mois) sur les propriétés mécaniques de deux amidons d'origines botaniques différentes. Les amidons extrudés et conditionnés (20 °C-50% HR) pendant 8 mois, présentent une contrainte à la rupture qui augmente et un allongement qui diminue au cours du temps de conditionnement (figure 24). Cet effet a été corrélé au phénomène de recristallisation du matériau.

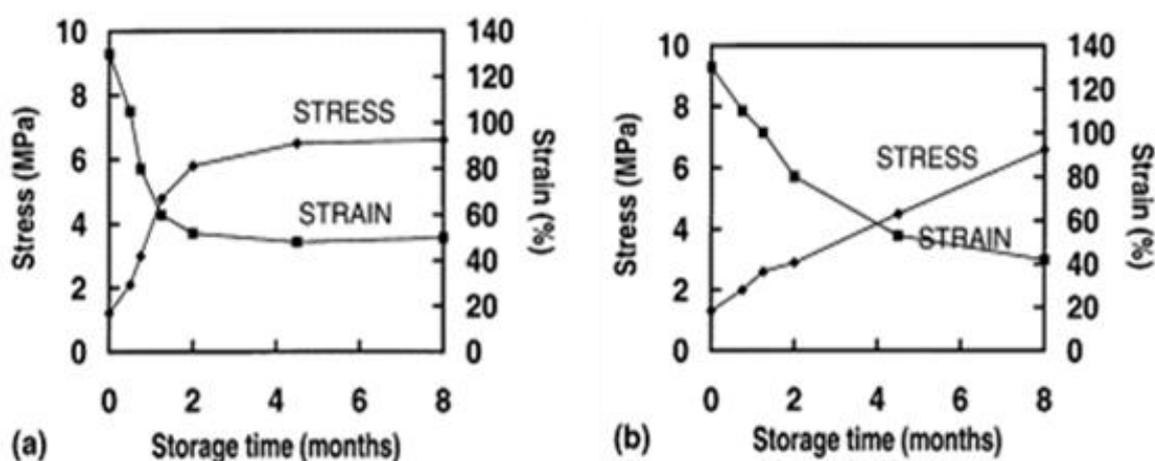


Figure 24. Evolution des propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique en fonction du temps de conditionnement. (a) amidon d'orge et (b) amidon d'avoine [71].

II. Acétate de cellulose

La cellulose est l'un des bio-polymères les plus abondants [77, 78]. Néanmoins sa modification est essentielle pour répondre à un certain nombre d'inconvénients. En effet, la cellulose est faiblement soluble dans la plus part des solvants usuels et sa température de **mise en œuvre** est au-dessus de sa température de décomposition. La modification **de la cellulose permet d'élargir et d'étendre son champ d'applications [79, 80]. L'origine de la cellulose et les modifications chimiques qu'elle peut subir** (type de groupement, degré de fonctionnalisation et de polymérisation) vont avoir un impact sur les propriétés, les performances et les applications des formes dérivées de la cellulose (tableau 8).

Product	Worldwide production (t/a)	Functional group	Degree of functionalization	Examples of solubility
Cellulose acetate	900,000	-C(O)CH ₃	0.6-0.9	Water
			1.2-1.8	2-Methoxyethanol
			2.2-2.7	Acetone
			2.8-3.0	Chloroform
Cellulose acetopropionate	-	-C(O)CH ₃	2.4/0.2	Acetone, ethyl acetate
Cellulose acetobutyrate	-	-C(O)CH ₃	0.2/2.7	Acetone, diisobutyl ketone
Cellulose nitrate	200,000	-NO ₂	1.8-2.0	Ethanol
			2.0-2.3	Methanol, acetone
Cellulose xanthate	3,200,000	-C(S)SNa	0.5-0.6	Aqueous NaOH
Carboxymethyl cellulose	300,000	-CH ₂ COONa	0.5-2.9	Water
Methyl cellulose	150,000	-CH ₃	0.4-0.6	4% Aqueous NaOH
			1.3-2.6	Cold water

Tableau 8. Les dérivées de la cellulose [81].

Il existe différentes types de modifications des fonctions alcools, comme **l'éthérisation ou l'estérification (figure 25).**

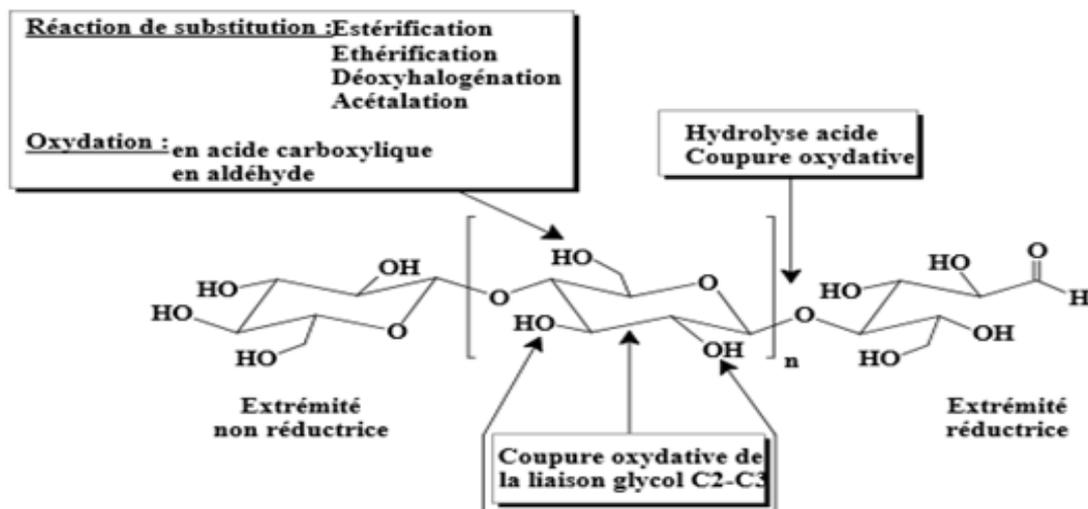


Figure 25. Modifications chimiques sur la structure de la cellulose [82].

1. Synthèse de l'acétate de cellulose

De par sa structure compacte liée à l'existence de liaisons intra et intermoléculaires, il existe peu de systèmes de solvants susceptibles de dissoudre la cellulose et ainsi pouvoir réaliser une fonctionnalisation homogène ou hétérogène [83].

Ces solvants sont classés en deux catégories, suivant si la dissolution de la cellulose dans le solvant engendre une modification chimique ou non. Ils sont désignés respectivement comme solvants dérivatisants et solvants non dérivatisants [84]. Ces différents solvants sont regroupés dans la figure 26 [81].

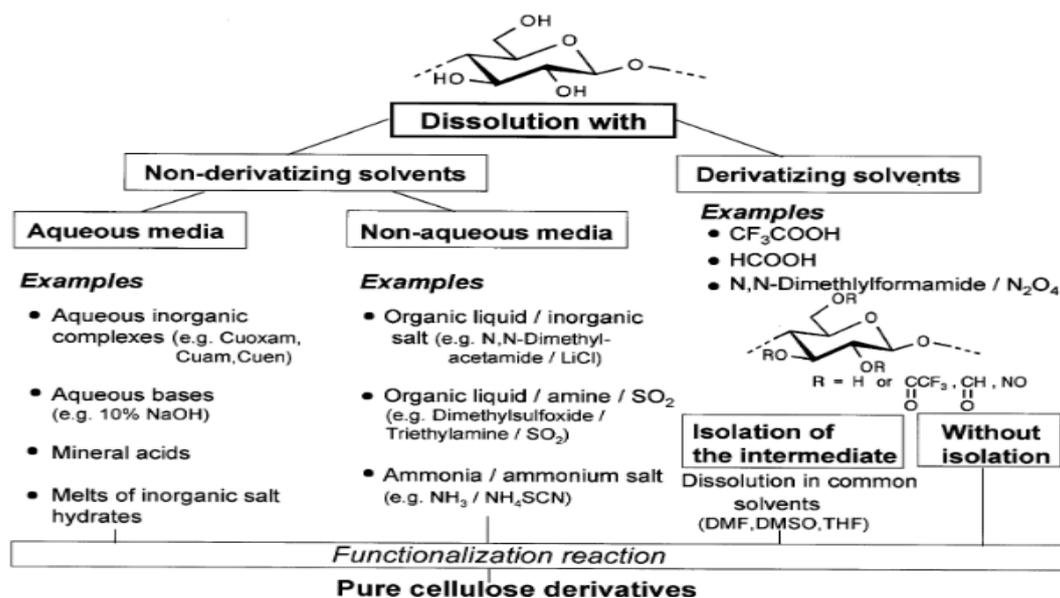


Figure 26. Classification des solvants de la cellulose susceptibles de servir de milieu de fonctionnalisation [81].

L'acétate de cellulose (figure 27) est l'une des formes les plus importantes des esters de cellulose [85]. Elle a été synthétisée pour la première fois par Schützenberger en 1865 [86] et exploitée industriellement dès le début du XXe siècle [87].

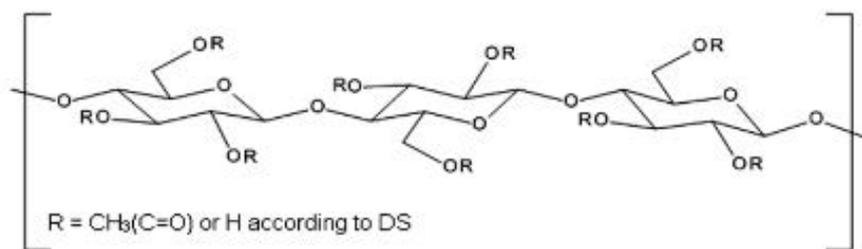


Figure 27. Représentation de la molécule d'acétate de cellulose [88].

L'acétate de cellulose peut être produit par une réaction d'acétylation de la cellulose en milieu homogène ou hétérogène [89].

L'acétate de cellulose est traditionnellement obtenu par réaction de la cellulose avec **l'anhydride acétique ou l'acide acétique** en solution dans le chlorure de lithium (LiCl) / N,N-diméthylacétamide (DMAc) en présence d'acide sulfurique comme catalyseur [90, 91]. Néanmoins, ce système de solvant et de catalyseur sont **environnementalement non compatible**. D'autres catalyseurs peuvent être utilisés comme l'acide perchlorique, la pyridine, la triéthylamine ou le chlorure de zinc [92, 93].

Récemment, pour répondre à cette problématique, il a été montré que **l'acétate de cellulose** peut également être synthétisé dans les liquides ioniques en absence de catalyseurs et avec un contrôle du degré de substitution [94, 95].

L'accessibilité des groupements hydroxyles de la cellulose dépend d'un certain nombre de paramètres comme la densité du réseau constitué par les interactions inter et intramoléculaires de la cellulose et dépend également de la cristallinité.

En fonction de la concentration de l'acide acétique ou de l'anhydride acétique, du temps de réaction et de la température, on peut observer une variation du degré de substitution (DS) qui correspond au nombre de chaînes greffées sur les groupements hydroxyles des unités anhydroglucose (tableau 9). Il est compris entre 0 et 3.

Entry		Acylating Anhydride	Equivalents of Anhydride/OH Group of AGU	DS determined by RMN
1	Avicel cellulose	Acetic	3	0.8 ± 0.2
2	Avicel cellulose	Acetic	6	1.6 ± 0.2
3	Avicel cellulose	Acetic	9	2.8 ± 0.2

Tableau 9. Variation du degré de substitution en fonction du rapport d'agent de fonctionnalisation / unité anhydroglucose [91].

Les auteurs [91] ont montré que l'augmentation de la concentration de l'anhydride acétique dans le milieu réactionnel engendre une augmentation du DS.

Barud et al. (2008) [96] ont montré qu'une augmentation du temps de fonctionnalisation entraîne une augmentation du degré de substitution (figure 28).

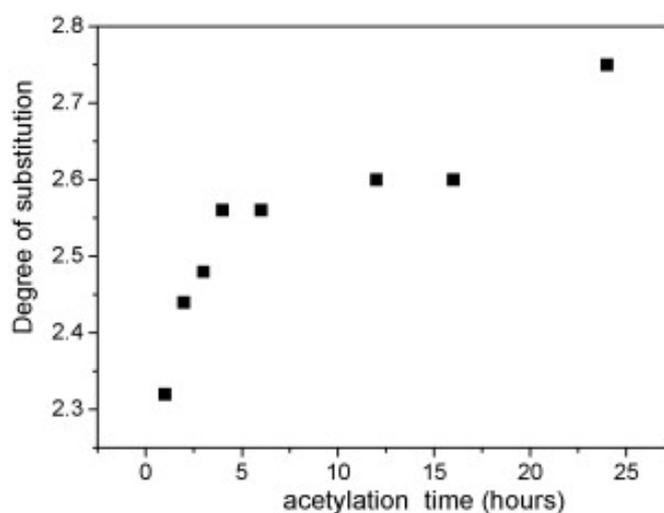


Figure 28. Le Degré de substitution de l'acétate de cellulose en fonction du temps d'acétylation [96].

La forme la plus répondue d'acétate de cellulose est celle qui possède un degré de substitution (DS) entre 2 et 2.5. Ce degré de substitution (liée notamment à la concentration de l'acide acétique utilisée) conditionne la solubilité dans les différents solvants (figure 29).

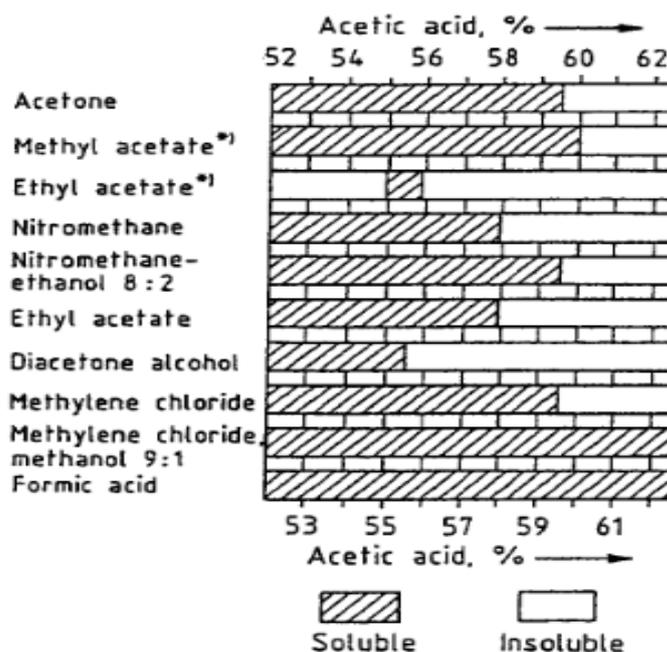


Figure 29. La solubilité de l'acétate de cellulose commerciale dans les différents solvants [97].

L'acétate avec un DS de 2-2.5 est soluble dans l'acétone, le tétrahydrofurane, l'acétate de méthyle, et l'acide acétique. Avec un DS proche de 3, l'acétate de cellulose communément appelée tri-acétate est soluble dans le dichlorométhane et le chloroforme [98, 99].

2. Plastification de l'acétate de cellulose

Malgré des propriétés remarquables, l'acétate de cellulose peut présenter un certain nombre d'inconvénients : une viscosité et une cristallinité importantes, une température de transition vitreuse haute et une température de mise en œuvre proche de sa température de décomposition, ce qui rend sa mise en œuvre difficile pour de nombreuses applications [100-103].

Pour répondre à cette problématique, un certain nombre d'auteurs ont proposé de plastifier l'acétate de cellulose avec un certain nombre de plastifiants [103, 104]. En effet, les plastifiants sont censés limiter les interactions entre les chaînes de polymères, conduisant à une matrice polymère ramollie et souple.

Les plastifiants les plus utilisés pour réaliser **des films plastiques à partir d'acétate de cellulose** sont les esters de phtalates comme le DEP (diéthyl phtalate). **D'autres** plastifiants peuvent être utilisés comme le triacétine, le citrate de triéthyle ou le glycérol (tableau 10) [103, 105, 106].

Plastifiant	Propriétés des films d'acétate de cellulose obtenus
Acétophénone	Films robustes et souples
Benzoate de pentyle	Films blanc pigmentés
Borate d'amyle	Haute adhésivité avec les métaux
Stéarate d'amyle	Utiliser avec le triacétine pour donner des films hydrofuges
Triacétine	Films souples
Benzoate de benzyle	Films rigides
Oléate de butyle	Films résistants à l'eau
Phtalate de diéthyle	Films élastiques
Phtalate de diméthyle	Films avec une bonne adhérence et stabilité à la lumière.
Tartrate de Diamyle	Films stables et imperméables
Tribenzoate de glycéryle	Films élastiques

Tableau 10. **Propriétés des films d'acétate de cellulose obtenus avec différents plastifiants usuels** [107].

Les propriétés du matériau obtenu dépendent du type et de la quantité de plastifiant utilisé [108]. La concentration usuelle en plastifiant se situe entre 10 à 25% en poids [107].

La méthode par voie solvant en présence (ou non) de plastifiants est la méthode la plus utilisée pour obtenir des films **d'acétate de cellulose** [109, 110]. **D'autres auteurs ont proposé une plastification de l'acétate de cellulose en voie fondue en amenant de l'énergie thermomécanique** [102, 106, 111].

3. Caractéristiques et propriétés de l'acétate de cellulose

L'acétate de cellulose est commercialisé sous forme de poudre. Ce produit est non toxique, sans odeur et d'origine renouvelable, avec une inflammabilité faible, un prix compétitif et possède une biodégradabilité contrôlée [85, 112-114].

L'acétate de cellulose est exploité dans un très grand nombre de domaines d'applications tels que les textiles, les films photographiques, les filtres à cigarette, les membranes polymères, les adhésifs, les revêtements, les isolants électriques, dans les applications thermoplastiques, composites et optiques [79, 85, 87, 89].

Il a été noté que les propriétés et les applications des films d'acétate de cellulose dépendent d'un certain nombre de paramètres comme la viscosité, le degré de substitution, la mise en œuvre et la formulation utilisée [111, 115].

3.1. Propriétés thermiques et thermomécaniques

La température de fusion (T_m), la température de transition vitreuse (T_g) et la température de décomposition (T_d) sont trois paramètres très importants notamment pour la mise en œuvre de l'acétate de cellulose. Ces trois paramètres peuvent être mesurés par DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) pour la température (T_m) et (T_g) et par ATG (analyse thermogravimétrique) pour la température (T_d) [110, 116].

La transition vitreuse de l'acétate de cellulose non plastifié avec un DS proche de 2.2 est estimée à 190 °C [101]. La figure 30 montre la dépendance de la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_m) et la température de décomposition (T_d) avec le degré de substitution (DS) [117].

Cette figure (figure 30) montre que dans une première étape, l'estérification conduit à une diminution de la cristallinité ce qui engendre une diminution de la température de dégradation et de fusion. Avec l'avancement de la réaction et l'augmentation du DS, une structure plus organisée est créée et engendre une augmentation de la température de dégradation et de la température de fusion [118].

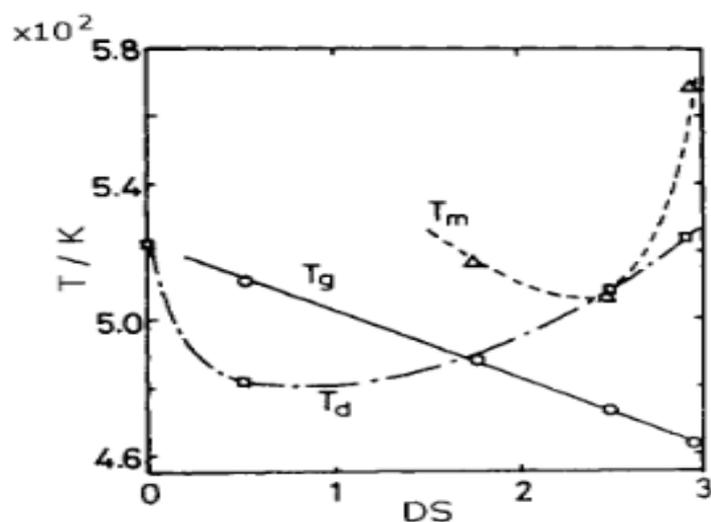


Figure 30. Dépendance de la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_m) et la température de décomposition (T_d) avec le degré de substitution de l'acétate de cellulose [117].

Les caractéristiques thermiques du diacétate de cellulose plastifié avec 16.7% wt de DEP (diéthyl phtalate) sont données dans le tableau 11.

Property	Test Method	Value
Glass transition temperature (T_g)	DSC	120 °C
Softening point (HDT)		137 °C
Decomposition temperature		260 °C
Thermal coefficient of expansion	ASTM D-1637	6×10^{-5}
Heat capacity		$1.5 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Calorific Value	Bomb calorimetry	19.6 MJkg^{-1}

Tableau.11. Propriétés thermiques des films de diacétate de cellulose obtenus par voie solvant avec 16% wt de plastifiant (DEP) [107, 119].

Meier et al. (2004) [110] ont étudié l'influence de la concentration en plastifiant et de la méthode de préparation sur les propriétés thermiques des films d'acétate de cellulose plastifiés avec le polycaprolactone triol (PCL-T).

Les films d'acétate de cellulose avec ou sans plastifiant sont préparés par la méthode en voie solvant dans deux solvants : acétone et acétone-eau (4% d'eau). Les deux solvants ont donné respectivement des films d'acétate de cellulose transparents et

opaques. Il a été montré que l'utilisation du plastifiant (PCL-T) réduisait l'opacité des films d'acétate de cellulose et augmentait la densité apparente des films. Ils ont montré aussi que la valeur de la transition vitreuse (T_g) pour les deux systèmes (films opaques et transparents) diminue avec l'augmentation de la teneur en PCL-T. Ceci s'explique par l'effet plastifiant qui réduit les liaisons polymère-polymère et crée du volume libre [108].

La présence d'eau (non-solvant) dans la préparation des films opaques fait que la T_g subit une baisse moins importante que la T_g des films transparents. Cette différence a été expliquée par la séparation de phase induite par l'eau et qui va faire qu'il y'aura moins de PCL-T s'interposant entre les chaînes d'acétate de cellulose. Ces interactions entre l'acétate de cellulose et le PCL-T ont été étudiées par des analyses infra-rouge (IRTF). Les résultats obtenus ont confirmé l'interaction privilégiée entre ces deux constituants par des liaisons hydrogènes.

Wang et al. (2002) [120] ont montré que l'addition du PEG (polyéthylène glycol) dans la préparation d'une membrane polymère d'acétate de cellulose induisait une diminution de la transition vitreuse (tableau 12).

PEG content (%)	22 °C membranes	40 °C membranes
0	206.2	201.8
10	166.9	192.7
20	159.0	173.7
30	145.2	173.4
40	144.2	165.4
50	144.0	150.1

Tableau 12. Evolution de la température de transition vitreuse (mesurée par DMTA) en fonction de la concentration en plastifiant (PEG) de l'acétate de cellulose préparée sous forme de membrane [120].

Lee et al. (2001) [103] ont comparé l'effet de la concentration et type de plastifiants sur la transition vitreuse du diacétate de cellulose. La plastification réactive du diacétate de cellulose (CDA) avec l'anhydride maléique (MHA) et le glycérol (GL) d'une part et avec l'association d'un co-plastifiant, TEC (Citrates de triéthyle) d'autre

part, amène une diminution de la transition vitreuse (T_g) **de l'ordre de 80-100 °C** comparativement au diacétate de cellulose sans plastifiant (tableau 13).

Composition (%)	Glass Transition Temperature (T_g , °C)
Pure CDA	192.1
25 %MG	96.3
25 % TEC	99.6
15 % MG/10% TEC	89.0

MG : mélange des deux plastifiants (anhydride maléique + glycérol), ratio molaire : 1/1.

Tableau 13. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la formulation préparée [103].

Suvorova et al. (1995) [121] **ont montré qu'une bonne plastification du diacétate de cellulose avec le triacétine (TA) est obtenue quand on ajoute à la formulation une faible quantité d'un co-plastifiant ester au mélange.**

Quintana et al. (2013) [106] ont étudié les propriétés thermiques (DSC et TGA) de **l'acétate de cellulose plastifié par différents plastifiants** (tableau 14).

Plasticizer		DSC	TGA	
Type	Content (wt %)	T_g (°C)	$^{\circ}T_d$ (°C)	T_d (°C)
None	0	190	337	372
PEG (200)	10	154	327	370
	20	156	296	372
Triacetine	10	151	313	369
	20	118	279	371
Tripropionin	10	157	327	371
	20	122	288	372
Triethyl citrate	10	153	315	367
	20	109	300	372

Tableau 14. Effet du type et de la quantité de plastifiant sur les propriétés thermiques **de films d'acétate de cellulose (DS=2.5)** [106].

La température de transition vitreuse (T_g) des formulations d'acétate de cellulose plastifiées diminue avec l'augmentation de la concentration en plastifiant. Les mesures DSC montrent aussi l'existence d'une seule T_g , synonyme d'une miscibilité entre l'acétate de cellulose et les plastifiants utilisés [122]. De plus, les auteurs [106] ont remarqué que la stabilité thermique des formulations d'acétate de cellulose plastifiées ne dépendait pas fortement de la nature du plastifiant utilisé (tableau 14).

Jinghua et al. (2001) [123] ont étudié l'effet du polyéthylène glycol (PEG) et du système de solvants sur les propriétés thermomécaniques de films d'acétate de cellulose obtenus par voie solvant.

Le tableau 15 montre les valeurs de transition vitreuse de différents films d'acétate de cellulose préparés. Les résultats dans le tableau montrent pour certaines formulations l'existence de deux valeurs de T_g dues à l'existence de deux phases en présence, une phase riche en CA et une phase riche en PEG.

Pour une concentration faible en PEG, une seule température de transition vitreuse est constatée. De plus, l'ajout de PEG dans l'acétate de cellulose a pour conséquence une diminution de la T_g . Cette décroissance est beaucoup plus importante dans le cas de l'utilisation du PEG 400 pour les compositions 9:1 et 8:2 liée à la longueur de la chaîne du PEG 400.

Sample	Plasticizer	CA-PEG Ratio	Solvent system	Glass transition Temp. (°C)
1	CA only	10 : 0	acetone	192
2	CA only	10 : 0	acetone-water	192
3	PEG 400	9 : 1	acetone	147
4	PEG 400	8 : 2	acetone	-43, 165
5	PEG 400	7 : 3	acetone	-52, 157
6	PEG 400	9 : 1	acetone-water	145
7	PEG 400	8 : 2	acetone-water	-42, 164
8	PEG 400	7 : 3	acetone-water	-32, 175
9	PEG 1000	9 : 1	acetone-water	166
10	PEG 1000	8 : 2	acetone-water	175
12	PEG 3350	9 : 1	acetone-water	176
13	PEG 3350	8 : 2	acetone-water	187

Tableau 15. Température de transition vitreuse de films d'acétate de cellulose (CA) (39.8% d'acétyle) [123].

Scandola et al. (1985) [124] ont étudié l'effet de la concentration du diéthylphtalate (de 3 à 50 % wt) (DEP) sur les relaxations de l'acétate de cellulose mesurées par DMTA (analyse thermomécanique) dans un intervalle de température de -130 à 240 °C et un balayage en fréquence de 0.1 à 30 Hz. L'effet du plastifiant sur les propriétés thermomécaniques (module de conservation (G') et facteur de perte ($\tan \delta$)) de l'acétate de cellulose en fonction de la température est présenté dans la figure 31. On peut remarquer sur la courbe que la relaxation α , attribuée à la transition vitreuse de l'acétate de cellulose, diminue avec l'augmentation de la concentration en DEP. Le module caoutchoutique suit aussi la même tendance.

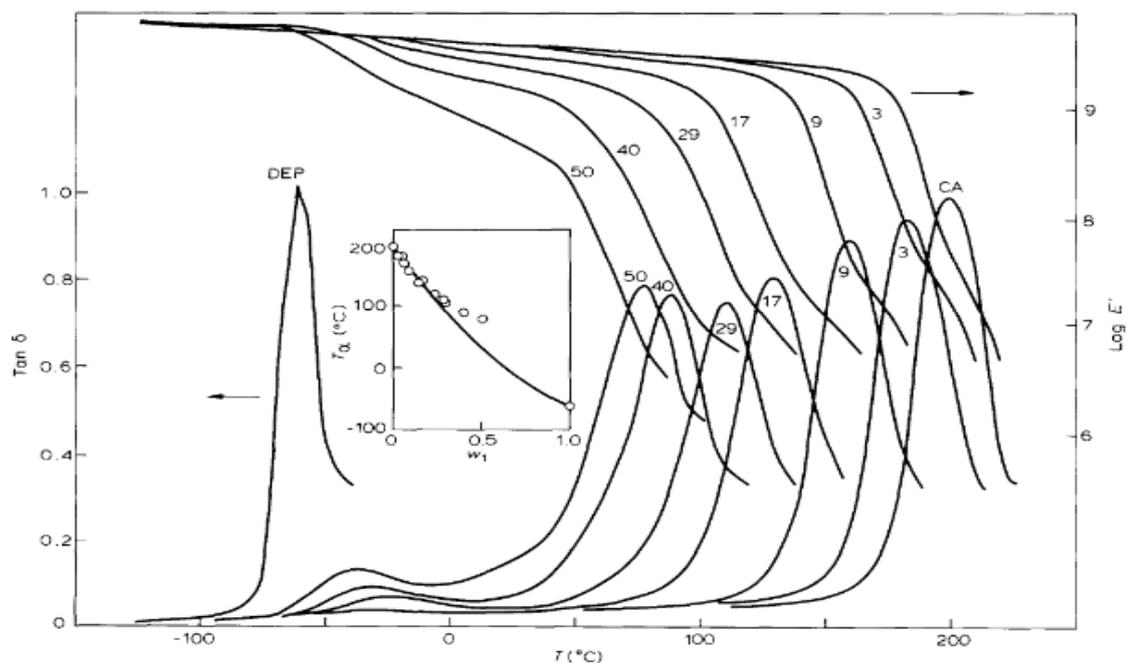


Figure 31. Propriétés thermomécaniques de films d'acétate de cellulose / DEP [124].

3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose sous forme de fibres, films et plastiques ont été étudiées [107, 125].

Le tableau 16 résume un certain nombre de caractéristiques mécaniques des films de diacétate de cellulose obtenus par voie solvant avec approximativement 16% de DEP comme plastifiant. Généralement les films de diacétate de cellulose présentent une importante rigidité et résistance à la traction avec un allongement à la rupture faible.

Property	Test Method	value
Elastic modulus, E (GPa)	ASTM D882	2.8
Tensile strength at Break (MPa)	ASTM D882	90
Elongation at break (%)	ASTM D882	20-40
Density (g.cm ⁻³)	ASTM D1505	1.31

Tableau 16. Caractéristiques mécaniques de films d'acétate de cellulose (DS=2.45) plastifiés avec 16% de DEP [107].

Rao et al. (1997) [108] **ont étudié l'influence de 3 plastifiants** : le polyéthylène glycol (PEG-600), le propylène glycol (PG) et le dibutyl phtalate (DBP) sur les propriétés **mécaniques de films d'acétate de cellulose. Ils ont conclu que l'effet du type de** plastifiant a une influence importante sur les propriétés mécaniques (tableau 17).

Plasticizer	Tensile strength (dyn/cm ²)	Percent elongation
DBP	2.85 x 10 ⁸	23.3
PG	2.23 x 10 ⁸	38.6
PEG 600	2.03 x 10 ⁸	45.5

Tableau 17. Propriétés mécaniques de films d'acétate de cellulose plastifié avec 40% de plastifiant [108].

En effet, les résultats des films avec 40% de plastifiant montrent des valeurs de contraintes à la rupture dans la gamme de 20-28.5 MPa avec des allongements dans la gamme de 23-45%.

Meier et al. (2004) [110] ont étudié également **l'effet de la concentration du** plastifiant polycaprolactone triol (PCL-T) sur les propriétés mécaniques de films

d'acétate de cellulose plastifiés et préparés dans deux solvants différents, et qui donne respectivement des films transparents et des films opaques (tableau 18).

Propriétés	Transparent films PCL-T content (wt%)					
	0	10	20	30	40	50
Elastic modulus ($E \times 10^{-3}$, MPa)	2.47	2.15	1.57	1.09	0.89	0.62
Elongation at rupture (%)	4.90	35.3	46.5	46.1	41.1	23.8
Tensile strength at rupture (MPa)	56.2	86.1	75.4	50.8	37.9	25.5

Tableau 18. Propriétés mécaniques de films d'acétate de cellulose plastifiés [110].

Pour les films transparents, l'augmentation de la concentration en plastifiant jusqu'à 20% s'accompagne d'une augmentation de l'allongement à la rupture puis reste stable jusqu'à une concentration de 40% en plastifiant. A cette concentration, la contrainte à la rupture est proche de 38 MPa.

Wang et al. (2002) [120] ont montré que des films d'acétate de cellulose avec 30% de polyéthylène glycol (PEG) présentent respectivement une contrainte à la rupture et allongement de 25 MPa et de 45%. Une séparation de phase a été notée par ces auteurs pour une concentration de 40-50% en PEG et qui engendre une baisse des propriétés mécaniques (figure 32).

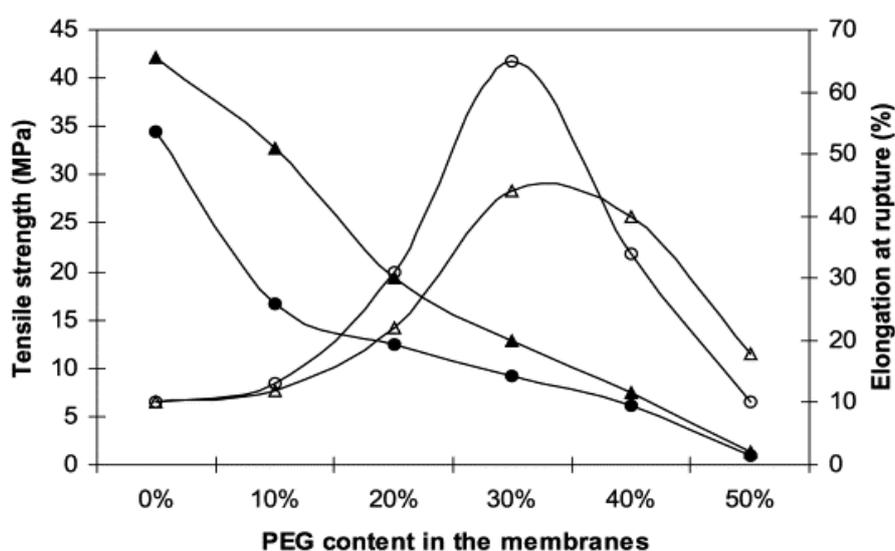


Figure 32. Propriétés mécaniques de membranes d'acétate de cellulose fabriquées à 22 °C et à 40 °C avec différentes concentrations en PEG [120].

Ghiya et al. (1996) [126] ont montré aussi que le citrate de triéthyle (TEC) engendre une diminution de la contrainte à la rupture avec une **augmentation de l'allongement des films d'acétate de cellulose plastifiés**. Ce même plastifiant est largement utilisé comme substituant du DEP, notamment pour faire des biocomposites [111].

Quintana et al. (2013) [106] **ont évalué l'effet d'un certain nombre de plastifiants sur les propriétés mécaniques de films d'acétate de cellulose obtenus par** voie solvant et en voie fondue (DS=2.5).

La tendance générale de l'effet du plastifiant sur les propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose est une diminution de la rigidité avec une augmentation de la ductilité et de la mobilité des chaînes de l'acétate de cellulose (DS=2.5).

Jinghua et al. (2001) [123] **ont étudié l'effet du solvant sur les propriétés mécaniques de films d'acétate de cellulose plastifiés avec du PEG 400 et préparés par** voie solvant. Les auteurs ont conclu que les films préparés dans l'acétone **présentaient des propriétés mécaniques supérieures aux films d'acétate de cellulose** préparés dans le solvant acétone-eau.

3.3. Biodégradabilité

La **biodégradation microbienne est définie comme la conversion catalysée d'un** substrat polymère dans un milieu biologiquement actif en gaz (respectivement CO₂ et CH₄/CO₂ dans les conditions aérobies et anaérobies), **en biomasse et en d'autres sous-produits. La mesure de la biodégradation s'effectue** par le suivi de la quantité de CO₂ ou de méthane (CH₄) produit.

a. Biodégradation aérobie

La biodégradation aérobie s'opère en présence d'oxygène, elle produit du CO₂, de l'eau et des sels minéraux. Buchanan et al. (1993) [113] ont étudié la biodégradation **de l'acétate de cellulose** dans un milieu aérobie. Ils ont montré que les acétates de cellulose avec un DS inférieur à 2.5 sont biodégradables. Pour des DS supérieurs, la biodégradabilité est restreinte du fait de la cristallinité et du réseau de substituants (figure 33) [127, 128].

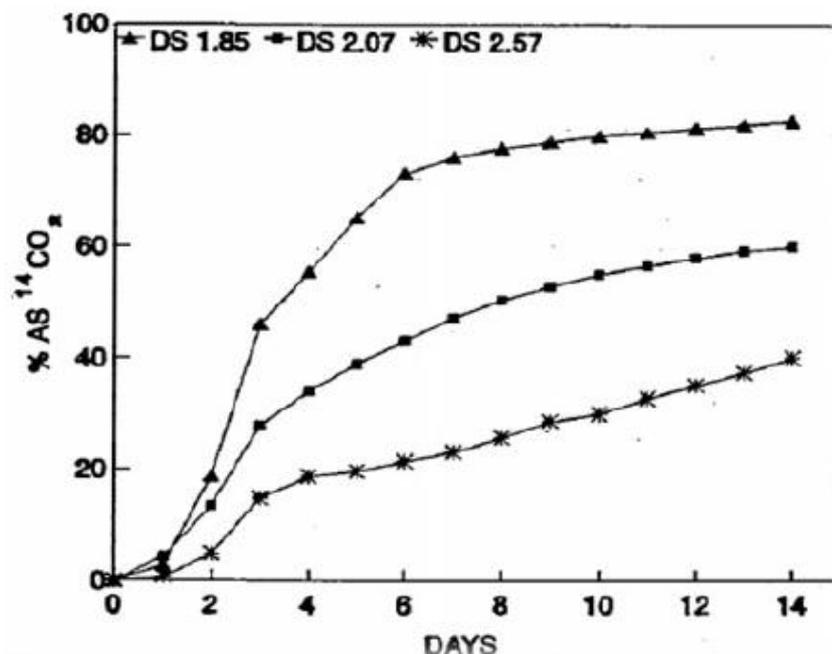


Figure 33. Biodégradation de l'acétate de cellulose en fonction du DS [129].

b. La biodégradation anaérobie

La biodégradation anaérobie se produit en absence d'air et produit notamment du méthane [130].

Rivard et al. (1992) [131] ont étudié la biodégradation anaérobie en utilisant une culture enrichie sur une série d'échantillons d'acétate de cellulose (DS= 0.8 à 2.40) (figure 34).

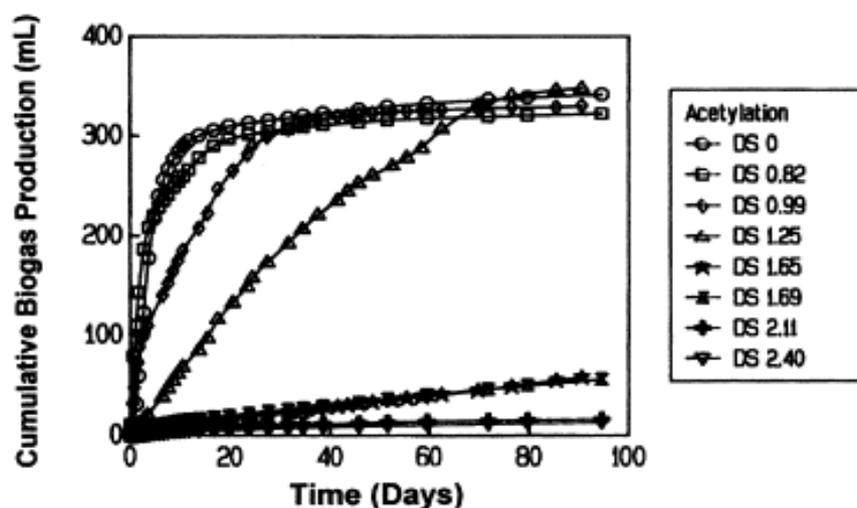


Figure 34. Biodégradation anaérobie de l'acétate de cellulose avec différents DS [131].

Ils ont remarqué que le taux de biodégradation anaérobie **dans le cas de l'acétate de cellulose** est important après 90 jours pour un DS < 1.25. Avec un DS > 1.7 le taux de biodégradation décroît considérablement.

c. Le compostage industriel

Le compostage est une **technique qui permet d'avoir** une estimation de la biodégradation. Elle consiste à placer le substrat polymère dans un compost **organique afin de faire subir à l'échantillon un phénomène de décomposition aérobie** et de mesurer le CO₂ produit par les micro-organismes du compost [127, 130]. Une vérification de la taille des fragments du polymère est nécessaire afin de valider le test de biodégradation.

La figure 35 présente la perte de poids **de l'acétate de cellulose** en % en fonction du DS [132].

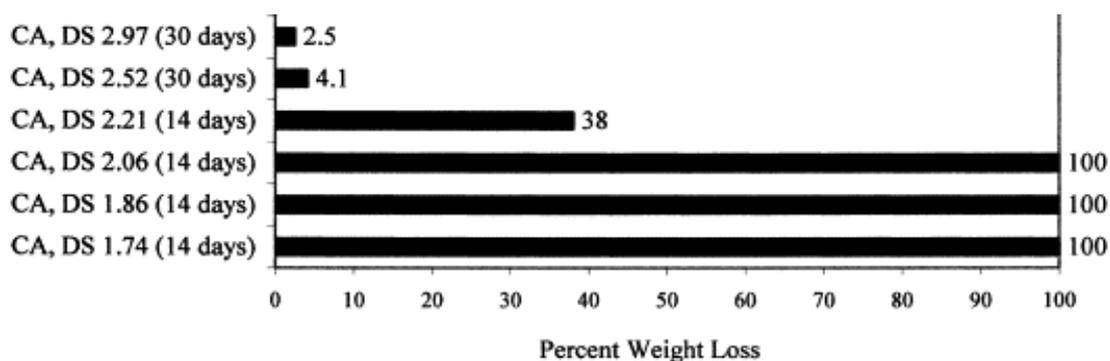


Figure 35. Pourcentage de perte en poids **de l'acétate de cellulose** avec différents DS [132].

Les films d'acétate de cellulose ayant un DS de 2.52 et de 2.97 présentent la perte de poids la plus faible avec un film qui reste très faiblement fragmenté. Les films **d'acétate de cellulose avec un DS < 2.05** présente une désintégration complète dans le compost.

III. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques appelés communément « sels fondus à température ambiante » **font l'objet de nombreuses études académiques et** suivent un développement industriel intense. Cet engouement est lié aux propriétés novatrices et modulables induites par le choix de la structure de ces liquides ioniques mais aussi aux domaines **d'applications où ils peuvent constituer des substituants de choix notamment dans le domaine de l'énergie ou de l'environnement** [133-137].

Les liquides ioniques peuvent également intervenir comme solvants pour la synthèse organique [138-140] ; dans le domaine de la purification des gaz [141, 142] ; dans la catalyse [143-145] ; dans la synthèse pharmaceutique [146, 147] ; dans les applications électrolytiques [148, 149]; **dans la mise en œuvre de la biomasse** [150-152] et dans le domaine de la polymérisation [153-155].

1. Définition

Plusieurs termes ont été utilisés dans la littérature pour désigner les liquides ioniques (LIs). Les plus utilisés sont : « sels fondus » ou « liquides ioniques à température ambiante » [143]. Contrairement aux sels fondus classiques (comme le NaCl ($T_f=801$ °C)), les liquides ioniques présentent des températures de fusion inférieures à 100 °C à pression atmosphérique [156].

Les liquides ioniques sont constitués généralement d'un gros cation organique et d'un petit anion organique ou inorganique [157]. Leurs intérêts résident dans le nombre des possibilités (quasiment infinies) de combinaison entre un cation et un anion, et qui vont conditionner les propriétés et les applications de ces LIs [158].

Les cations les plus utilisés dans la bibliographie [159] sont **centrés sur l'azote** (imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, ammonium) et le phosphore, avec des substituants alkyles ou avec des groupements fonctionnels comme le fluoroalkyle, ou le méthoxy [160]. **Pour les anions, c'est** essentiellement des composés inorganiques comme, le chlorure (Cl^-), le fluorure (F^-), le bromure (Br^-) **et l'héxafluorophosphate** (PF_6^-) (figure 36).

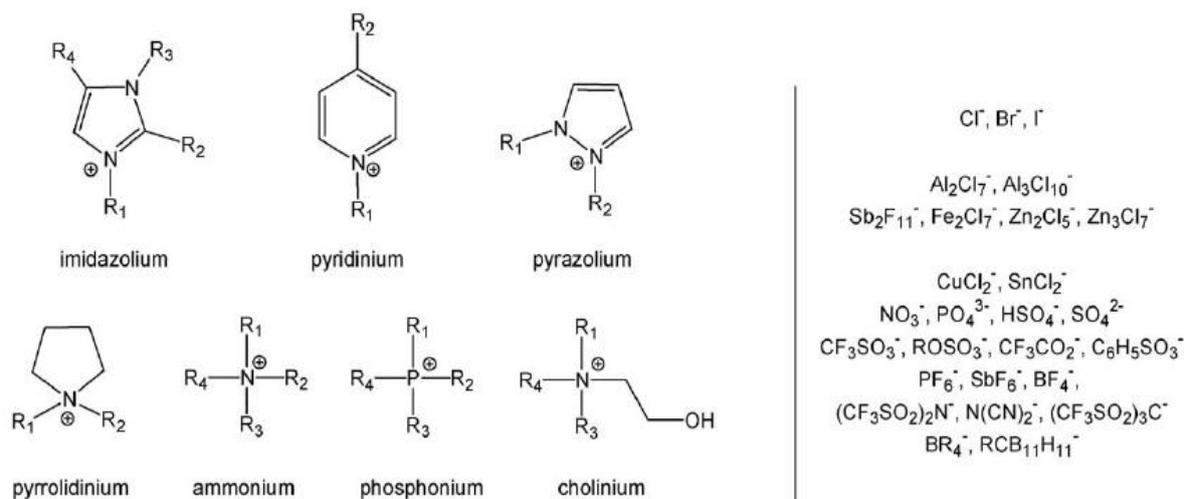


Figure 36. Les cations et anions les plus référencés dans la bibliographie [161].

Les liquides ioniques ont été répartis en de nombreuses familles pour des applications spécifiques (figure 37) [162].

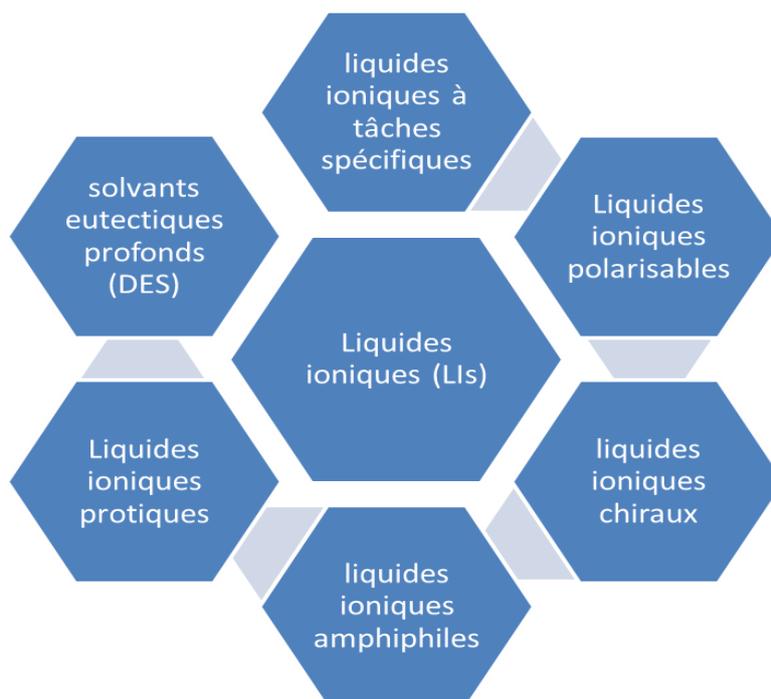


Figure 37. Les différentes familles de liquides ioniques [163].

2. Historique

Les liquides ioniques sont connus depuis très longtemps mais leurs utilisations dans un certain nombre de domaines d'applications, comme la synthèse, la solvataion ou l'électrochimie, n'ont connu un développement intense que récemment [143].

Walden (1914) [164] fut le premier dans la littérature à faire mention de liquide **ionique et il s'agit du nitrate d'éthylammonium** ($C_2H_8N_2O_3$) dont la température de fusion est proche de 12 °C [165]. **D'autres liquides ioniques ont été développés** dans les années 1970 notamment pour des applications en électrochimie [135, 166, 167]. **Dans le but d'optimiser ses formulations batteries, Wilkes s'est orienté vers des sels fondus** qui restent liquides à basse température, **c'est le début de l'essor de ces liquides ioniques** pour des applications électrolytique [168].

3. Propriétés des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés et de caractéristiques sélectives qui justifient leur appartenance à cette famille, et font **d'eux des composés de choix pour un très grand nombre d'applications** [169, 170].

Les caractéristiques importantes sont :

- Température de fusion :

Comme mentionné précédemment, les liquides ioniques présentent des températures de fusion inférieure à 100 °C [171, 172]. **La température de fusion d'un certain nombre de liquides ioniques est donnée dans le tableau 19.**

Ionic liquid	Melting point (°C) (dried)
[C ₄ mim][Cl]	41
[C ₄ mim][I]	-72
[C ₄ mim][PF ₆]	10
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	
[C ₁ mim][AlCl ₄]	125
[C ₂ mim][AlCl ₄]	84
[C ₃ mim][AlCl ₄]	60
[C ₄ mim][AlCl ₄]	65
[C ₂ mim][NO ₃]	38
[C ₂ mim][CH ₃ CO ₂]	45
[C ₂ mim][PF ₆]	58-60
[C ₂ mim][TfO]	9
[C ₃ mim][PF ₆]	40
[C ₄ mim][BF ₄]	-81
[C ₆ mim][PF ₆]	-61

Tableau 19. **Température de fusion d'un certain nombre de liquides ioniques** [157].

- Volatilité :

Les liquides ioniques présentent des pressions de vapeur saturantes très faibles corrélées à des températures **d'ébullition plus hautes** que leurs températures de décomposition à pression atmosphérique [173]. Néanmoins, pour une certaine famille de liquides ioniques, une distillation est possible à 200-300 °C sous une pression réduite sans décomposition [174].

- Inflammabilité :

Typiquement, les liquides ioniques sont considérés comme non inflammables. Ce qui constitue une alternative aux solvants organiques du fait notamment de leurs non volatilités. Néanmoins, une combustion de ces liquides ioniques est possible [175].

- Stabilité chimique et thermique :

Les mesures thermogravimétriques indiquent, pour la plus part des liquides ioniques, des températures de décomposition supérieures à 350 °C. Néanmoins des liquides ioniques à base de cation phosphonium, par exemple, avec un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amide (NTF_2^-) se décomposent complètement en une seule étape à basse température [176, 177]. Ngo et al. (2000) [178] montrent que la **température de décomposition a une forte dépendance avec l'hydrophilicité** du liquide ionique.

- Conductivité :

Les liquides ioniques peuvent jouer un rôle de substituant dans les réactions électrochimiques. En effet, ils présentent une large gamme de conductivité de 0.1 à 20 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ce sont les liquides ioniques avec un cation imidazolium qui présentent les conductivités les plus importantes. Plusieurs paramètres peuvent affecter cette conductivité **comme la taille de l'ion**, la densité ou la viscosité [179].

-Densité :

La densité est l'un des paramètres les plus mesurés du fait que sa connaissance est importante pour de nombreuses applications. La densité des liquides ioniques est située entre 1 et 1.6 g/cm^3 , une valeurs au-dessus **de la valeur de l'eau** et de celles

des solvants organiques usuellement utilisés [159]. La densité est fonction de la température et de la pression appliquée [180]. Jacquemin et al. (2006) [181] ont rapporté que la densité des liquides ioniques augmente avec la diminution de la **longueur de la chaîne alkyle sur le cation et avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion.**

-Viscosité :

La viscosité est un paramètre important qui conditionne les propriétés de catalyse et de diffusion des liquides ioniques. Comparativement aux solvants classiques, la viscosité des liquides ioniques est relativement importante, entre 0.04 à 1.11 Pa.s à 20-25 °C, ce qui constitue un inconvénient pour certaines applications [182, 183]. Les liquides ioniques présentent des viscosités qui diminuent avec la température. Xu et al. (2003) [184] ont montré que les forces de Van-der-Waals sont responsables dans certains couples cation/anion des valeurs de viscosité importantes. Il a été montré que la viscosité des liquides ioniques hydrophobes dépend fortement de la **quantité d'eau présente** [185].

-Polarité :

C'est l'un des paramètres les plus importants notamment dans le cas des réactions chimiques [186, 187]. La figure 38 présente une comparaison des liquides ioniques par rapport aux solvants conventionnels en termes de volatilité et de polarité.

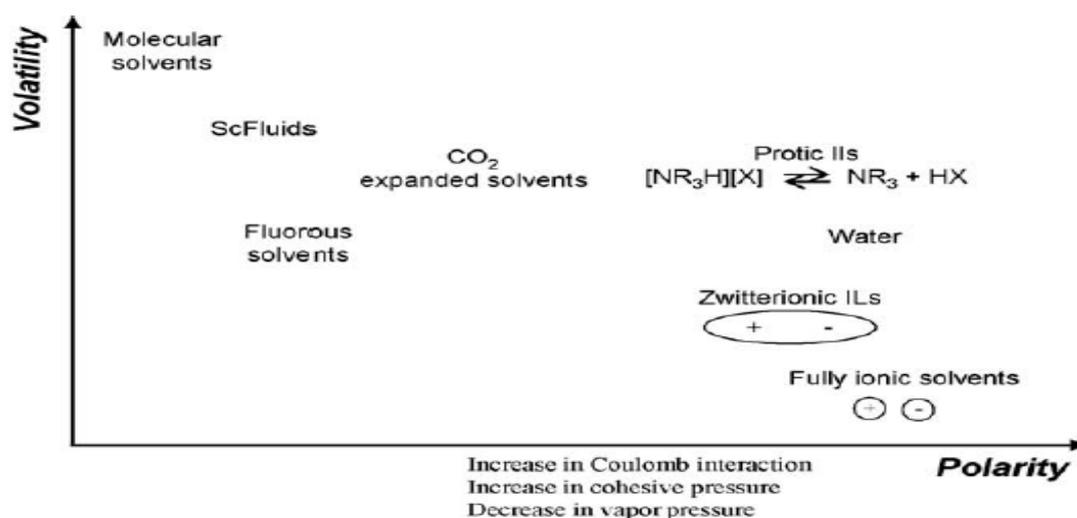


Figure 38. Caractéristiques en terme de polarité et de volatilité d'un certain nombre de solvants [163].

-Toxicité et biodégradabilité:

Dans la plus part des études, la non toxicité des liquides ioniques est induite par le fait qu'ils présentent des tensions de vapeur très faible, ce qui permet de les proposer comme des substituants efficaces aux composés organiques volatiles (COV). Cette idée ne définit pas réellement l'appellation de composant "vert" du fait qu'il est nécessaire de tenir aussi compte de la façon dont ces liquides ioniques sont synthétisés et comment ils sont recyclés [188, 189].

Jastorff et al. (2003) [190] sont parmi les premiers à étudier la toxicité des liquides ioniques. Ils ont comparé la toxicité de deux liquides ioniques, le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate BMIM[BF₄] et le 1-décyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate DMIM[BF₄] avec l'acétone comme solvant organique de référence à travers 5 risques (figure 39).

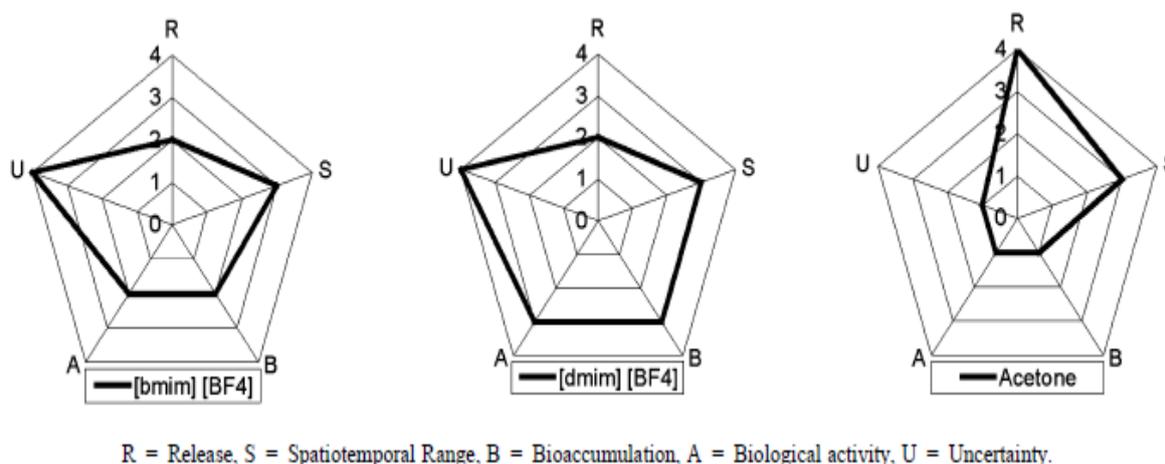


Figure 39. Comparaison des risques de deux liquides ioniques par rapport à l'acétone [190].

Chaque risque est évalué sur une échelle de 1 à 4 avec (1) risque très bas et (4) risque très haut.

Il a été rapporté dans d'autres études que le cation imidazolium présente la toxicité la plus importante tandis que le cation ammonium présente une toxicité faible. La toxicité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle sur les cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium et N-alkylpyridinium [191].

L'effet de l'anion sur la toxicité est moins connu et il est décrit comme moindre par **un certain nombre d'auteurs** [189, 191, 192].

-Impureté des liquides ioniques :

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques peuvent être influencées par **la présence de petites quantités d'impuretés** [193]. Les impuretés classiques peuvent être des résidus issus de la réaction de synthèse ou liées à la présence de traces **d'eau due à l'hydrophilie du liquide ionique** [194, 195]. **L'eau peut** également induire des modifications des propriétés des liquides ioniques (polarité, viscosité et conductivité) **comme ça été montré par un certain nombre d'auteurs** [196].

La solubilité de l'eau dans les liquides ioniques peut être contrôlée par la nature de la **chaîne alkyle sur le cation**. **L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle induit une décroissance de la solubilité de l'eau dans le liquide ionique du fait notamment de la croissance de l'hydrophobicité du cation** [157, 193].

4. Les challenges des liquides ioniques

Comme on l'a vu précédemment, les liquides ioniques possèdent des propriétés uniques du fait qu'on peut les modeler par le choix de l'anion et du cation et **constituent une alternative crédible aux solvants classiques**. Néanmoins du fait d'un **prix élevé, des lacunes dans les propriétés physiques et d'une toxicité avérée**, leurs utilisations dans certaines applications sont restreintes.

Le premier problème des liquides ioniques est leur prix. Un kilogramme de liquide **ionique est 30,000 fois plus élevé qu'un** solvant organique commun tel que l'acétone. Renner (2001) [197] pense que ce prix peut être réduit de 1000 fois en fonction de **la composition du liquide ionique et de l'échelle de production**. Jacquemin et al. (2006) [198] **ont suggéré qu'un positionnement du prix des liquides ioniques à base de cation imidazolium à hauteur de 50 à 100 euros le Kg est envisageable dans le cas d'une production beaucoup plus importante**.

Le second problème concerne la synthèse et le recyclage des liquides ioniques. La synthèse des liquides ioniques demande un contrôle précis des réactifs et des solvants utilisés et qui doivent être **respectueux de l'environnement** [197]. Dans la

plus part des cas, les liquides ioniques sont régénérés dans l'eau ou dans des solvants classiques, ce qui crée un flux supplémentaire de déchet à traiter. Des solutions de recyclage sont en voie d'optimisation et font appel notamment à l'utilisation de méthode d'extraction et de régénération supercritique [199].

IV. Interactions des liquides ioniques avec les polymères

1. Les liquides ioniques et l'amidon

1.1. Les liquides ioniques comme solvants de l'amidon

Les liquides ioniques à base de cation imidazolium, mais pas seulement, sont capables d'être des solvants efficaces de l'amidon [200, 201]. Biswas et al. (2006) [150] ont montré que l'amidon est soluble dans le 1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure (BMIMCl) jusqu'à 15% wt à 80 °C (figure 40).

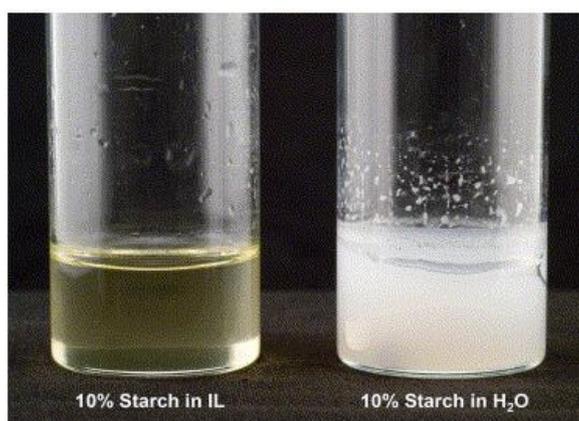


Figure 40. Photo de solution de 10% d'amidon dans le BMIMCl et dans l'eau [150].

Un certain nombre de liquides ioniques contenant un anion chlorure (Cl^-) sont capables de casser la structure cristalline du grain d'amidon et perturber les liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles du polysaccharide [202, 203].

La solubilité de l'amidon dépend de la structure du liquide ionique et de la température de solubilisation. Xu et al. (2008) [204] ont montré que l'amidon est soluble dans le 1-allyl-3-méthylimidazolium chlorure (AMIMCl) jusqu'à 20% wt à 100°C. Dans le 1-butyl-3-méthylimidazolium dicyanamide (BMIM $\text{N}(\text{CN})_2$), l'amidon est soluble avec une limite de 10% wt à 90 °C.

Les auteurs, Biswas et al. (2006) [150] **ont montré aussi que l'amidon est soluble** dans des liquides ioniques alternatifs, les solvants eutectiques profonds (DES : deep eutectic solvent) comme le chlorure de choline/acide oxalique ou le chlorure de choline /ZnCl₂ où une concentration de 5-10% en amidon peut être solubilisé dans ces liquides ioniques.

Mateyawa et al. (2013) [205] **ont étudié l'effet du rapport Eau/EMIMAc (1-éthyl-3-méthylimidazolium acétate) sur le phénomène de gélatinisation et de solubilisation de l'amidon. Pour un rapport Eau/EMIMAc (>25/1 mol/mol), la forte interaction entre l'eau et l'EMIMAc réduit la capacité de l'EMIMAc à solubiliser l'amidon. La transition thermique observée est liée au phénomène de gélatinisation. Pour un rapport Eau/EMIMAc (<7.2/1 mol/mol), le phénomène de dissolution est prédominant avec une déstructuration de la structure granulaire et cristalline de l'amidon. Dans ce cas, l'EMIMAc et l'eau sont en compétition en termes d'interactions avec l'amidon. Les auteurs ont mentionné que l'absence d'eau dans la formulation rend la dissolution difficile, du fait d'une diminution de la mobilité induite par l'eau.**

Stevenson et al. (2007) [206] **ont étudié l'influence du liquide ionique (BMIMCl) et de l'origine botanique de l'amidon sur la morphologie, la masse molaire de l'amylopectine et les propriétés thermiques de différentes sources d'amidon (amidon de maïs, de riz, de blé et de pomme de terre). Une comparaison est faite avec la dispersion de ces amidons dans l'eau. Les résultats montrent, à l'exception de l'amidon de pomme de terre, que la dispersion de l'amidon dans le BMIMCl conduit à une diminution de la masse molaire de l'amylopectine.**

Les auteurs ont noté aussi que le phénomène de dégradation est beaucoup plus **faible pour l'amidon dispersé dans l'eau que l'amidon dispersé dans le liquide ionique. L'étude** morphologique a montré que les amidons dispersés dans le liquide ionique présentent une structure plus agrégée avec des tailles de particules plus petites que **celles obtenues par la dispersion de l'amidon dans l'eau.**

Kärkkäinen et al. (2011) [207] ont entrepris une étude similaire de celle de Stevenson et al. (2007) [206]. Dans cette étude, différents amidons (blé, orge, pomme de terre, riz, maïs et maïs cireux (waxy)) sont dispersés dans le BMIMCl et

thermiquement chauffés par micro-ondes et par bain d'huile. Des solutions transparentes sont obtenues respectivement à 100 °C et à 80 °C par chauffage dans **le bain d'huile et par micro-ondes de la dispersion d'amidon dans le liquide ionique**. Ils ont noté que le temps et la température de réaction ont une influence sur la dégradation de **l'amidon**. Aussi, **le temps de solubilisation dépend de l'origine botanique de l'amidon**.

Reijo et al. (2005) [208] **ont montré qu'en ajustant les paramètres de température et de temps de mélange, ils pouvaient contrôler la dépolymérisation de l'amidon dispersé dans le BMIMCl**. En effet **une dépolymérisation complète de l'amylose** (avec aucun effet sur **l'amylopectine**) est obtenue pour les conditions de mélange suivantes: 30 minutes à 85 °C puis 2h à 100 °C.

Liu et al. (2013) [209] **ont étudié la dissolution et la gélatinisation de l'amidon dans l'EMIMAc et dans l'eau**. Le **tableau 20** regroupe notamment les températures de début et de fin des phénomènes de gélatinisation et de dissolution, et du temps nécessaire pour conduire à la dissolution des granules **d'amidon observés par** microscopie optique.

	Beginning of dissolution or gelatinisation (°C)	Temperature of complete dissolution (°C)	Total dissolution time (min)
100% EMIMAc	75-80	100	16
75%EMIMAc-25% water	54-56	76-78	8
50%EMIMAc-50% water	54-56	76-78	8
25%EMIMAc-75% water	75-77	100	12
100% water	65-70	95-100	12

Tableau 20. Paramètres caractérisant **la solubilisation de l'amidon dans l'EMIMAc, l'eau et dans un mélange EMIMAc + Eau** [209].

Il a été noté que la présence d'eau dans le liquide ionique accélère le phénomène de dissolution. En effet, **une formulation avec 25% d'eau dans l'EMIMAc permet une**

réduction du temps de solubilisation de 8 minutes par rapport à une formulation avec 100% d'EMIMAc.

1.2 Fonctionnalisation de l'amidon

Un certain nombre d'études dans la littérature ont montré que les liquides ioniques pouvaient être des milieux de fonctionnalisation de l'amidon [210-212].

Biswas et al. (2006) [150] ont étudié l'acétylation de l'amidon de maïs solubilisé dans le BMIMCl et en présence de l'anhydride acétique et de la pyridine à 100 °C.

Le tableau 21 résume l'effet de la variation du rapport anhydride acétique/pyridine sur le degré de substitution de l'amidon. L'augmentation de la proportion d'anhydride acétique et de pyridine dans le milieu de fonctionnalisation induit une augmentation du DS. Les auteurs ont souligné l'absence de réaction d'acétylation de l'amidon en absence de pyridine [94].

Biopolymer (g)	Ac ₂ O (g)/ Pyridine (g)	DS	Yield (%)	Reaction efficiency
Starch, 0.17	0.10/0.08	0.38	92	41
Starch, 0.17	0.20/0.16	0.76	73	41
Starch, 0.17	0.30/0.24	1.47	98	53
Starch, 0.17	0.41/0.32	1.88	100	50
Starch, 0.17	0.61/0.48	2.66	90	47

Tableau 21. Acétylation de l'amidon dans le liquide ionique BMIMCl [150].

Biswas et al. (2009) [213] ont réalisé l'estérification de l'amidon (maltodextrine) par des esters de stéarate dans le 1-butyl-3-méthylimidazolium dicyanamide (BMIM[DCA]). Un degré de substitution de 0.64 est obtenu pour une température de réaction de 75 °C. Shogren et al. (2010) [214] ont montré qu'un DS de 2.4 peut être obtenu.

Wang et al. (2010) et Xie et al. (2010) [151, 210] ont montré que le BMIMCl régénéré après une réaction d'estérification, peut être réutilisé avec une efficacité proche de celle du liquide ionique vierge. Le tableau 22 résume un certain nombre de modifications chimiques de l'amidon dans les liquides ioniques.

Ionic liquid (IL)	Reagent	DS	Starch concentration in IL (% wt)
Starch esters			
BMIMCl	Acetic anhydride	0.3-2.6	10
BMIMCl	Propionic anhydride	2.1-3.0	9
	Hexanoic anhydride	1.92	9
	Phthalic anhydride	2.12	9
	Succinic anhydride	0.03-0.93	5
	Methyl laurate	0.06-0.38	10
BMIMDCA	Vinyle acetate	0.84-1.10	6
	Stearic acid	0.03-0.72	6
	Vinyl stearate	<0.01-0.64	6
AMIMCl	ε-Caprolactone	Grafting efficiency >24%	15
	L-Lactide	Grafting efficiency >30%	15

Tableau 22. Modifications chimiques de l'amidon dans les liquides ioniques [215].

Un certain nombre d'auteurs ont mentionné que indépendamment de l'origine de l'amidon, la réactivité des groupements hydroxyles de l'amidon pour l'estérification dans un liquide ionique dépend de leurs positions sur les atomes de carbones du motif glycosidique : C₆>C₂>C₃ [211]. Toutefois, Shogren et al. (2010) [216] ont souligné que la position de fonctionnalisation pouvait dépendre également du choix du liquide ionique.

1.3. Plastification de l'amidon par les liquides ioniques

Sankri et al. (2010) [217] et Leroy et al. (2012) [218] sont les pionniers dans l'utilisation des liquides ioniques comme plastifiants pour l'amidon en voie fondue.

Sankri et al. (2010) [217] ont plastifié l'amidon par le 1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure (BMIMCl) en voie fondue par extrusion. Les auteurs ont montré que l'amidon extrudé avec le liquide ionique présentait une réduction beaucoup plus importante de la masse moléculaire que celle obtenue par l'extrusion de l'amidon avec le glycérol (tableau 23).

Samples	Modal population		Whole population		M_w/M_n
	$M_w \times 10^{-6}$ (gmol^{-1})	R_H (nm)	$M_w \times 10^{-6}$ (gmol^{-1})	R_H (nm)	
EXT S100-G30	2.94	26.7	6.82	49.6	3.71
EXT S100-B30	2.09	23.6	3.15	39.4	3.02

EXT S100-G30 (formulation avec 30 parts de glycérol), EXT S100-B30 (formulation avec 30 parts de BMIMCl).

Tableau 23. **Caractéristiques des formulations d'amidon plastifiées par le BMIMCl et par le glycérol** [217].

Cette réduction de masse moléculaire a été imputée plus aux traitements **mécaniques subits par l'amidon, que pour l'interaction qu'il a développé avec le liquide ionique.**

Les résultats des analyses des spectres IRTF ont montré que la plastification de **l'amidon par le liquide ionique conduisait à une réduction des interactions hydrogènes entre les chaînes de l'amidon. Les auteurs ont noté aussi l'effet important du liquide ionique sur la diminution de la température de transition vitreuse de l'amidon plastifié comparativement à celle obtenue avec le glycérol.** La formulation avec le liquide ionique présente un comportement hydrophile plus faible **que la formulation d'amidon à base de glycérol.**

Les résultats mécaniques montrent que la formulation amidon-BMIMCl présente un comportement caoutchoutique (avec un module de 0.5 MPa) et un allongement à la rupture proche de 400% [217].

Wang et al. (2009) [219] **ont utilisé l'AMIMCl comme nouveau plastifiant de l'amidon de maïs pour des applications de membranes électrolytiques.** Ils ont montré que **l'AMIMCl est capable d'interagir avec les groupements hydroxyles de l'amidon.** En effet, le cation $AMIM^+$ interagit sur les atomes oxygènes des groupements $-OH$ alors que les anions CL^- interagissent sur les atomes hydrogènes des groupements $-OH$ de **l'amidon. Ils ont obtenu des films par** voie solvant qui présentent une conductivité

maximal de 0.025 S/cm pour une formulation composée de 30% de liquide ionique et de 14.5 % en eau.

Wang et al. (2009) [220] ont montré que la conductivité des films d'amidon plastifié par l'AMIMCl en voie solvant pouvait être améliorée par l'addition de montmorillonite de sodium (9 wt%) avec 23% d'eau (0.501 S/cm). Les formulations d'amidon plastifiées avec l'AMIMCl présentent un caractère plus hydrophile que celles obtenues à base de glycérol [219]. Un résultat différent de celui observé par Sankri et al. (2010) [217].

Wang et al. (2010) [221] dans une autre étude, ont montré que l'addition de LiCl dans les films obtenus par voie solvant améliore les interactions entre l'AMIMCl et l'amidon et augmente ainsi la conductivité et l'absorption en eau.

Leroy et al. (2012) [218] ont réalisé la comptabilisation de l'amidon et de la zéine en utilisant le 1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure (BMIMCl) comme plastifiant par extrusion. Le liquide ionique comparativement au glycérol a permis de réaliser une bonne comptabilisation de l'amidon avec la zéine, et avec une réduction de l'hygroscopicité du matériau obtenu. Il a été noté que l'affinité du liquide ionique avec l'amidon est plus grande que celle observée avec la zéine.

Wu et al. (2009) [222] ont utilisé l'AMIMCl pour préparer des films composites constitués d'amidon, de cellulose et de lignine par voie solvant. Les auteurs ont montré que les propriétés mécaniques des films composites obtenus dépendent de la composition du mélange. Les films obtenus sont amorphes, transparents, avec une bonne stabilité thermique et présentent une bonne perméabilité au gaz (oxygène et dioxyde de carbone).

D'autres formulations à base d'amidon et de liquides ioniques comme : le 1-allyl-3-méthylimidazolium chlorure (AMIMCl), 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF₆]) ou 1-butyl-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonate ([BMIM][CF₃SO₃]) ont été utilisées largement dans des applications électrolytiques [223-227].

D'autres auteurs [162, 228-230] ont utilisé une autre catégorie de liquides ioniques (solvants eutectiques profonds ou DES) qui sont une combinaison d'un mélange de deux composants et dont la température de fusion est inférieure à celle des deux

constituants pris séparément. Ces composés ont connu un intérêt grandissant ces cinq dernières années [230].

La combinaison la plus utilisée dans la littérature est celle qui combine le chlorure de choline **et l'urée avec un ratio 1 : 2** [162, 230, 231]. **L'avantage de** cette nouvelle catégorie de composés est de répondre aux problématiques environnementales et économiques liées aux liquides ioniques classiques [228, 230, 232].

La figure 41 **montre les différents domaines d'applications de cette nouvelle famille de produits.**

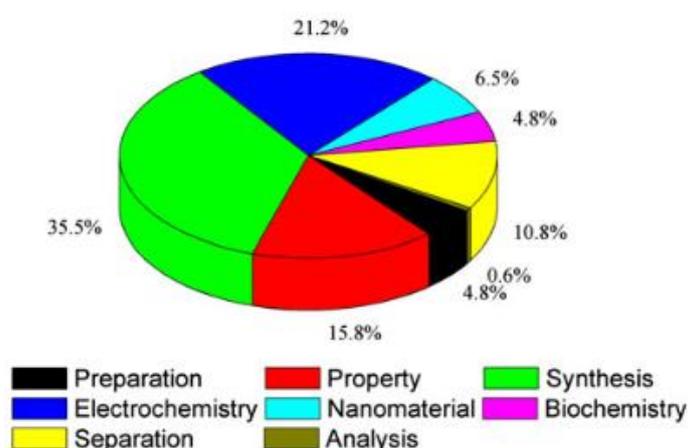


Figure 41. **Les différents domaines d'applications des DES** [230].

Ramesh et al. (2012) [231] **ont étudié l'effet plastifiant du mélange (chlorure de choline et urée) sur la conductivité et la cristallinité de l'amidon pour des applications électrolytiques.** L'ajout de ce nouveau plastifiant (80% wt DES) à température **ambiante a permis d'améliorer la conductivité (0.001 S/cm) et de diminuer la cristallinité de la matrice amidon:LiTFSI (bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium).**

Leroy et al. (2012) [232] ont montré que ces DES à base de chlorure de choline **peuvent constituer des plastifiants de choix pour l'amidon thermoplastique. En effet, ils peuvent induire une diminution de l'hydrophilie et améliorer la comptabilisation entre deux phases antagonistes, amidon et zéine.**

2. Les liquides ioniques et l'acétate de cellulose

2.1. Les liquides ioniques et la cellulose

Les liquides ioniques ont la capacité de dissoudre les polysaccharides, comme ça été démontré par de nombreux auteurs [233]. Graenacher (1934) [234] fut le premier à rapporter la solubilisation de la cellulose dans un solvant non dérivatisant, à savoir le sel N-alkylpyridinium.

En 2002, Swatloski et al. (2002) [235] ont décrit pour la première fois la solubilisation de la cellulose dans les liquides ioniques, ayant comme cation, l'imidazolium [236].

Ils ont montré que les liquides ioniques sont des solvants non-dérivatisants et efficaces pour dissoudre la cellulose. Les résultats expérimentaux de la solubilisation de la cellulose dans différents liquides ioniques sont résumés dans le tableau 24.

Ionic liquid	method	Solubility (wt %)
C ₄ mimCl	heat (100 °C)	10%
	(70 °C)	3%
C ₄ mimCl	heat (80 °C) + sonication	5%
C ₄ mimCl	Microwave heating 3 -5 s pulses	25%, clear viscous solution
C ₄ mimBr	microwave	5-7 %
C ₄ mimSCN	microwave	5-7 %
C ₄ mimBF ₄	microwave	insoluble
C ₄ mimPF ₆	microwave	insoluble
C ₆ mimCl	heat (100°C)	5%
C ₆ mimCl	heat (100°C)	slightly soluble

Tableau 24. Solubilité de la cellulose dans les liquides ioniques [235].

Les auteurs ont montré que le BMIMCl (C₄mimCl) permet de solubiliser la cellulose **jusqu'à** 25 en poids après chauffage par micro-ondes.

Cette solubilisation est **liée à la capacité qu'ont les liquides ioniques à casser les liaisons intermoléculaires de la cellulose et interagir efficacement par des liaisons hydrogènes** [200, 203, 237].

Les deux liquides ioniques les plus utilisés dans la solubilisation de la cellulose sont le 1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure (BMIMCl) et le 1-allyl-3-méthylimidazolium chlorure (AMIMCl). **D'autres** liquides ioniques peuvent être utilisés pour la solubilisation et la modification de la cellulose [238, 239].

Le taux de solubilité de la cellulose dans les liquides ioniques dépend du type de liquide ionique (par le choix du couple anion/cation) **mais aussi de l'origine botanique de la cellulose**. L'augmentation du DP de la cellulose réduit le pourcentage de solubilisation dans **les mêmes conditions d'expériences** [233].

Remsing et al. (2006) [203] **ont étudié le mécanisme d'interaction de la cellulose dissoute dans le BMIMCl par des analyses RMN**. Ils ont conclu que des interactions **hydrogènes s'établissent entre les protons hydroxyles de la cellulose et l'anion chlorure** du liquide ionique dans un **rapport stœchiométrique (1 : 1)**.

La plupart des études soulignent **un effet prépondérant de l'anion dans la dissolution de la cellulose** [233, 240-242].

Zhang et al. (2010) [243] **ont montré que l'anion acétate et le cation imidazolium dans l'EMIMAc participent conjointement dans la dissolution de la cellulose**. L'anion acétate interagit **sur les atomes d'hydrogènes des groupements hydroxyles de la cellulose** alors que les protons aromatiques du cation imidazolium **s'associent avec les atomes oxygènes des groupements hydroxyles situés sur la cellulose** (figure 42).

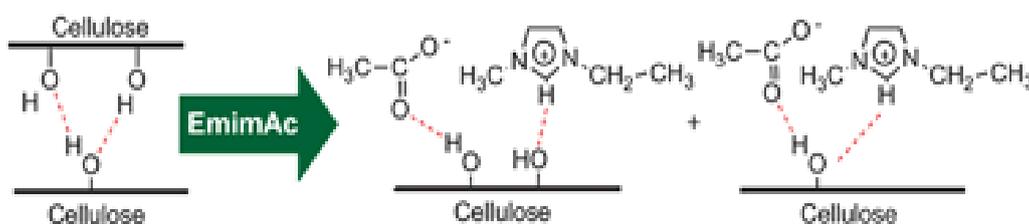


Figure 42. Schéma d'interactions entre la cellulose et l'EMIMAc [243].

Lu et al. (2014) [244] **ont étudié l'effet de la structure du cation sur la solubilité et** sur le mécanisme de dissolution de la cellulose dans un liquide ionique. Ils ont conclu que les protons acides portés sur le cycle aromatique du cation sont essentiels dans la dissolution de la cellulose dans un liquide ionique. Ces protons acides vont former des liaisons hydrogènes avec les oxygènes des groupements hydroxyles ou éthers et accroître ainsi la déstructuration des liaisons inter et intramoléculaires et conduire finalement à la dissolution de la cellulose. Les interactions de type Van der Waals entre le cation et la cellulose sont faibles. **La présence d'eau dans le BMIMCl peut** conduire à une diminution de la solubilité de la cellulose dans le liquide ionique du fait des liaisons hydrogènes compétitives.

La cellulose solubilisée dans les liquides ioniques peut être précipitée par ajout d'un non solvant comme l'eau, l'éthanol ou l'acétone [245, 246]. La cellulose précipitée présente un degré de polymérisation et de polydispersité proche de celui de la cellulose native mais présente une morphologie différente. Un certain nombre **d'auteurs ont observé un changement de structure cristalline, notamment un** passage du polymorphe cellulose I à cellulose II après la dissolution et la régénération de la cellulose [247]. Le liquide ionique peut être recyclé et réutilisé avec une efficacité proche du liquide ionique vierge [239].

Il a été souligné par un certain nombre d'auteurs que la viscosité du liquide ionique pouvait influencer sur la solvatation de la cellulose. La diminution de la viscosité du **liquide ionique a pour conséquence une augmentation de l'efficacité de solubilisation** [246, 248].

D'autres critères comme la basicité ou la polarité des anions des liquides ioniques peuvent aussi jouer un rôle très important dans la solubilisation [233].

2.2. Fonctionnalisation de la cellulose

La fonctionnalisation homogène de la cellulose constitue un sujet de recherche en **constante évolution. L'avantage de faire cette réaction en condition homogène est un** contrôle du degré de substitution et la possibilité d'entrevoir de nouvelles routes de fonctionnalisation [249].

Wu et al. (2004) [94] ont rapporté l'acétylation homogène de la cellulose dans l'AMIMCl (1-allyl-3-méthylimidazolium chlorure) avec l'agent d'acétylation qui est l'anhydride acétique. Cette réaction est faite sans présence de catalyseur et la cellulose utilisée présente un degré de substitution proche de 650. Les conditions et les résultats de l'acétylation sont donnés dans le tableau 25.

Samples*	% wt cellulose	Molar ratio acetic anhydride/anhydroglucose unit (AGU)	T(°C)	Time (h)	DS
A1	4	5:1	80	0.25	0.94
A2	4	5:1	80	0.5	1.39
A3	4	5:1	80	1.0	1.61
A4	4	5:1	80	2.0	1.80
A5	4	5:1	80	3.0	1.86
A6	4	5:1	80	4.0	2.21
A7	4	5:1	80	8.0	2.49
A8	4	5:1	80	23.0	2.74
B1	4	4:1	80	4.0	2.15
B2	4	6.5:1	80	4.0	2.43
B3	4	8:1	80	4.0	2.38
C1	2.9	3:1	100	3.0	1.99
C2	2.9	4:1	100	3.0	2.09
C3	2.9	5:1	100	3.0	2.30

Tableau 25. Conditions et résultats de l'acétylation de la cellulose dans l'AMIMCl [94](*le groupe C a été agité durant la réaction contrairement au groupe A et B).

Les auteurs ont montré (tableau 25) que l'augmentation du temps, de la température de réaction et du rapport molaire anhydride acétique/anhydroglucose pouvaient accroître les valeurs du DS. Les auteurs ont mentionné que tous les échantillons sont solubles dans le DMSO. La réutilisation de l'AMIMCl après régénération dans les mêmes conditions d'acétylation a permis de retrouver le même degré de substitution sur la cellulose dissoute et traitée par l'anhydride acétique [250].

Heinze et al. (2005) [239] ont étudié la fonctionnalisation de différents types cellulose (avicel et coton) dans le BMIMCl à 80 °C dans des conditions homogènes.

Les résultats montrent que quel que soit **le type de cellulose choisi, de l'acétate de cellulose** a pu être synthétisée avec un DS entre 2.5 et 3. Les résultats montrent aussi que pour un même rapport molaire (agent de fonctionnalisation/AGU), **l'acide acétique** présente une réactivité et une efficacité de fonctionnalisation supérieure à **celle de l'anhydride acétique** (un DS de 2.72 et 3 est obtenu pour une fonctionnalisation de la cellulose (avicel) respectivement **avec l'anhydride acétique** et **l'acide acétique**).

2.3. Interactions des liquides ioniques avec **l'acétate de cellulose**

De nombreuses études ont été rapportées sur l'interaction de la cellulose et des liquides ioniques à travers notamment l'étude du comportement rhéologique [251, 252]. **Le comportement et les propriétés des formulations d'acétate de cellulose-liquides ioniques** commencent à connaître une nette progression [253, 254].

Xing et al. (2010) [255] ont utilisé le 1-butyl-3-méthylimidazolium thiocyanate (BMIMSCN) pour fabriquer des membranes à base **d'acétate de cellulose (CA)** par inversion de phase. Ils ont montré que la viscosité importante du liquide ionique comparativement aux solvants classiques comme **le NMP ou l'acétone** affectait la formation et la morphologie des membranes obtenues. Les auteurs ont noté aussi que le liquide ionique pouvait être recyclé et ainsi conduire à la formation de **membranes d'acétate de cellulose avec des propriétés morphologiques proches** de celles obtenues avec le liquide ionique vierge.

Xing et al. (2011) [256] dans une autre étude ont **regardé l'interaction entre le 1-éthyl-3-méthylimidazolium thiocyanate (EMIMSCN) et l'acétate de cellulose**. Les auteurs ont montré par IRTF et par la mesure des paramètres de solubilité que le **liquide ionique interagit fortement avec l'acétate de cellulose par des liaisons hydrogènes** mais aussi avec des interactions électrostatiques et des interactions Van der Waals. Le comportement rhéologique par le suivi de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions CA/EMIMSCN a aussi été étudié [256]. Les courbes rhéologiques (figure 43) des formulations CA/EMIMSCN montre que les

courbes d'écoulement présentent 3 régions, qui résultent de l'effet de deux phénomènes : la structuration ordonnée du liquide ionique et les enchevêtrements qui peuvent exister dans la solution CA/EMIMSCN.

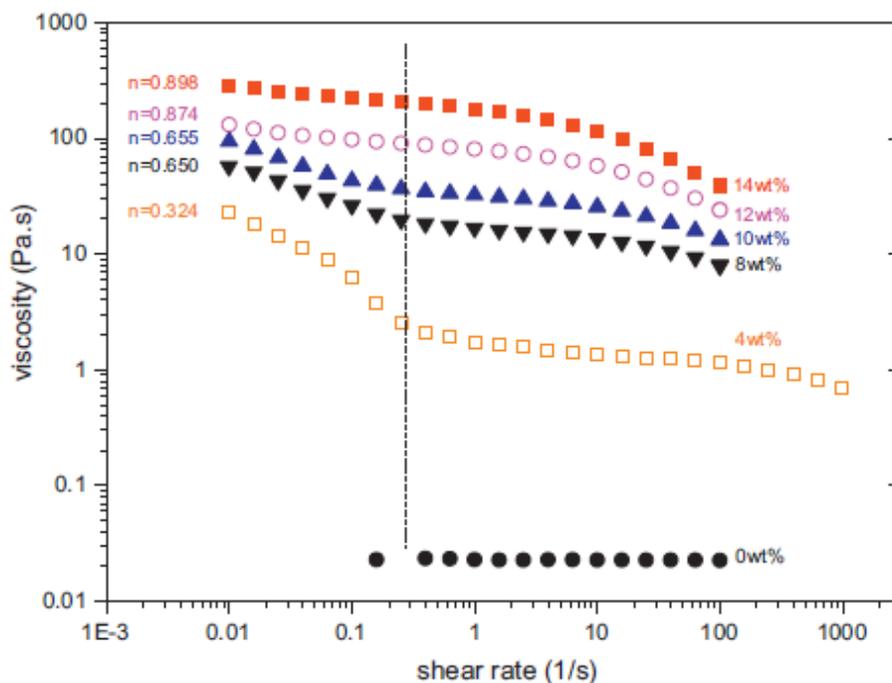


Figure 43. Courbe d'écoulement de la formulation CA/EMIMSCN avec différentes concentrations en CA à 23 °C [256].

Les auteurs ont noté que les solutions avec les différentes concentrations en CA présentent un comportement rhéofluidifiant (pour des vitesses de cisaillement $< 0.5 \text{ s}^{-1}$) suivie par un plateau newtonien et qui est suivi par un autre phénomène de diminution de la viscosité quand la vitesse de cisaillement augmente [257]. **L'EMIMSCN quand à lui présente un comportement newtonien sur toute la gamme de vitesse de cisaillement étudiée, du fait de la structure organisée qui existe dans ce liquide ionique.** Les auteurs [256] ont noté **aussi que l'augmentation de la concentration de l'acétate de cellulose (CA) va provoquer une augmentation progressive des enchevêtrements dans le système, ce qui va se traduire par une résistance plus forte à l'écoulement comparativement aux solutions avec une faible concentration en CA à basse vitesse de cisaillement** [258]. En effet, la solution avec **4 % de CA dans l'EMIMSCN va présenter des interactions entre le liquide ionique et l'acétate de cellulose, avec un faible taux d'enchevêtrements** entre les chaînes de CA et une moindre résistance à l'écoulement pour des faibles taux de cisaillement.

Rudaz et al. (2013) [259] **ont étudié les propriétés viscoélastiques et d'écoulements** des solutions CA/EMIMAc. Le résultat important mentionné dans cette étude est que **la formulation d'acétate de cellulose-EMIMAc** présente un comportement rhéologique proche des systèmes de cellulose acétate solubilisés dans des solvants conventionnels. Ce résultat permettra de contribuer à l'extrapolation d'un certain nombre d'études dans la bibliographie sur ces systèmes à base de liquides ioniques.

De nombreuses études ont montré que l'acétate de cellulose peut être plastifié par un certain nombre de composés [103, 105]. Cette plastification a pour but de proposer un matériau qui présentera des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques intéressantes [259-261].

Ramesh et al. (2012) [260] ont utilisé le 1-allyl-3-méthylimidazolium chlorure **(AMIMCl)** pour plastifier la matrice composée d'acétate de cellulose (CA) et de lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiTFSI) par voie solvant. Différentes formulations ont été préparées (tableau 26).

Designation	Composition of CA :LiTFSI :AMIMCl (% wt)
IL-0	70 :30 :0
IL-40	49 :21 :40
IL-80	14 :6 :80

Tableau 26. Composition et annotation des différentes formulations de CA:LiTFSI:AMIMCl préparées.

Les résultats de diffraction **rayon X (DRX)** ont montré que **l'augmentation de la concentration en AMIMCl** dans la formulation de CA préparée, induisait une suppression de la structure cristalline (figure 44).

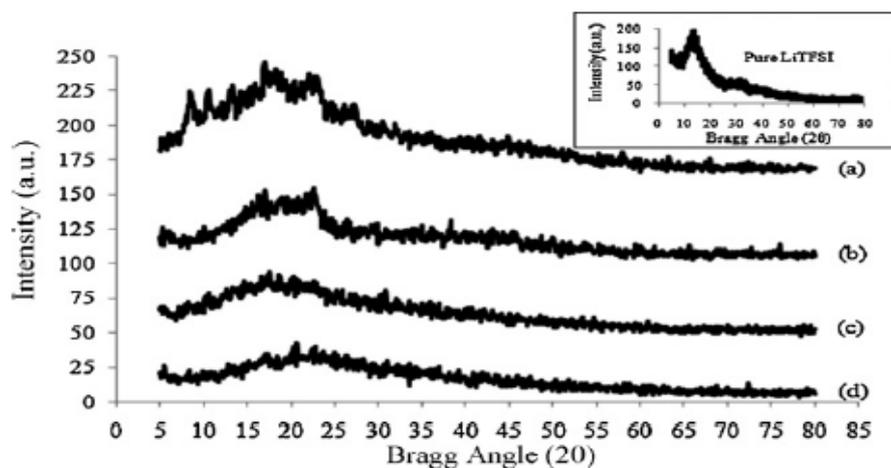


Figure 44. Diffractogramme rayon X de (a) films de CA, (b) IL-0, (c) IL-40, (d) IL-80

Ceci a été expliqué par la capacité du liquide ionique à interagir efficacement et à provoquer une réorganisation de la structure de l'acétate de cellulose.

L'augmentation de la proportion du liquide ionique dans la formulation a permis aussi d'accroître la conductivité ionique. Le résultat est lié à l'augmentation de la phase amorphe, ce qui accroît la mobilité des ions Li^+ [262].

Dans une autre étude, Ramesh et al. (2013) [263] ont regardé l'effet plastifiant d'une autre famille de liquide ionique, les DES (solvants eutectiques profonds) [162] sur les propriétés des membranes électrolytiques composées de CA et de LiTFSI.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration du DES provoque une augmentation de la conductivité. Ceci a été liée à l'effet du liquide ionique qui accroît la phase amorphe dans le matériau et ainsi augmente la mobilité des ions Li^+ [264].

L'effet de la concentration du DES sur la structure de la formulation CA :LiTFSI :DES est montré dans la figure 45. Cette figure montre clairement que l'augmentation de la quantité du DES dans la formulation induit une déstructuration de la structure de la matrice CA : LiTFSI.

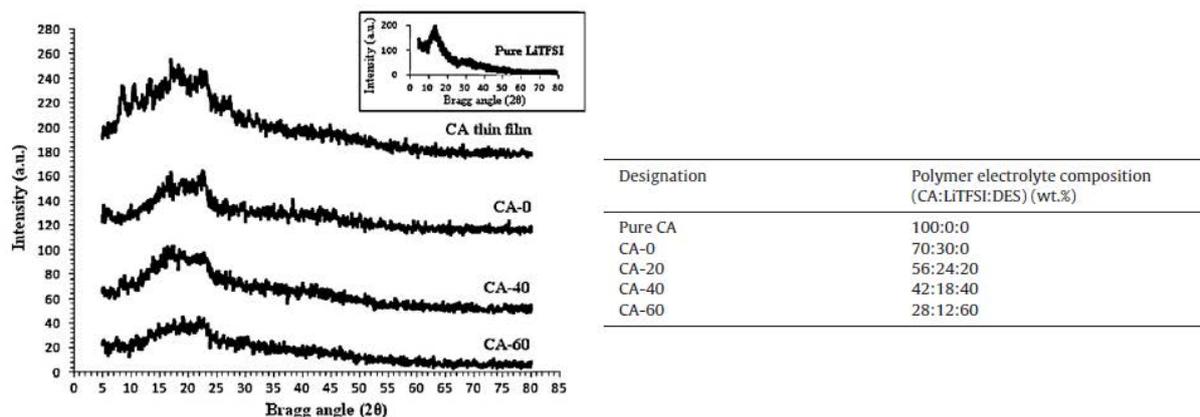


Figure 45. Courbe de diffraction rayon X des différentes formulations préparées [263].

V. Le CO₂ supercritique

1. Définition de l'état supercritique

L'état supercritique est un état qui consiste en la disparition de la frontière qui existe entre l'état gazeux et liquide d'un certain nombre de substances dans un milieu fermé. Pour atteindre cet état supercritique, la substance est soumise à une température et à une pression au-dessus d'une température (T_c) et d'une pression critique (P_c) (figure 46).

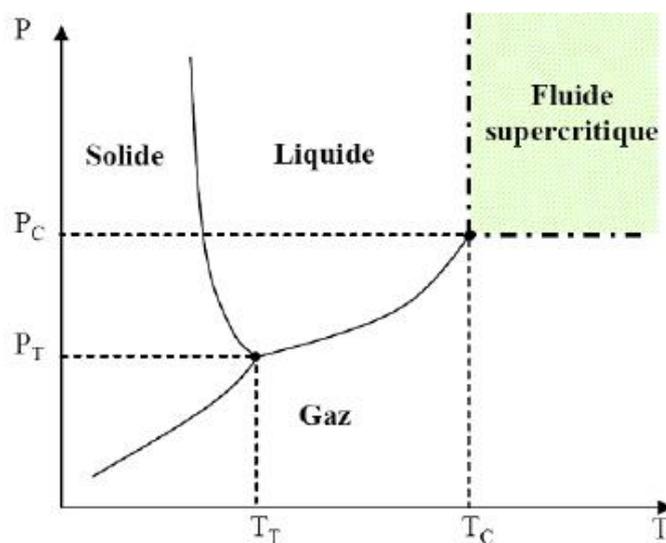


Figure 46. Représentation du diagramme de phases d'un composé donné [265].

L'état subcritique est défini lorsqu'uniquement un des deux paramètres (température ou pression) a atteint sa condition critique.

Les fluides supercritiques ont des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. En effet, ils possèdent une diffusivité (faible viscosité) proche des gaz et une densité proche des liquides ce qui leur confèrent un bon pouvoir solvant tout en ayant des propriétés de transfert remarquables (tableau 27 et figure 47).

State of the fluid	Density (g/cm ³)	Diffusivity (cm ² /s)	Viscosity (g/cm/s)
Gas P=1atm, T= 15-30°C	(0.6-2.0) x 10 ⁻³	0.1-0.4	(0.6-2.0) x 10 ⁻⁴
Liquid P=1 atm, T=15-30°C	0.6-1.6	(0.2-2.0) x 10 ⁻⁵	(0.2-3.0) x 10 ⁻²
Supercritical fluid P=P _c : T~T _c	0.2-0.5	0.7 x 10 ⁻³	(1-3) x 10 ⁻⁴
P=4P _c : T~T _c	0.4-0.9	0.2 x 10 ⁻³	(3-9) x 10 ⁻⁴

Tableau 27. Caractéristiques thermodynamiques des gaz, liquides et fluides supercritiques [266].

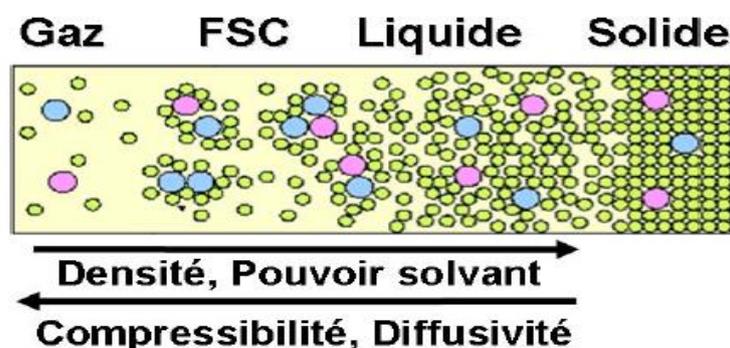


Figure 47. Evolution des propriétés des différents états de la matière.

Il existe un certain nombre de composés présentant des conditions supercritiques plus ou moins accessibles (tableau 28). Le CO₂ et l'eau sont les deux fluides les plus utilisés. Néanmoins, l'eau présente des inconvénients comme des coordonnées supercritiques élevées et un effet oxydant, ce qui permet au CO₂ d'être le fluide supercritique de choix pour un grand nombre de domaines d'applications [267].

Solvent	T _c (°C)	P _c (MPa)	Solvent	T _c (°C)	P _c (MPa)
Acetone	235.1	4.7	Hexafluoroethane	20	3.06
Ammonia	132.6	11.3	Methane	-82.6	4.6
Carbon dioxide	31.1	7.38	Methanol	239.6	8.09
Cyclohexane	280.5	4.07	n-hexane	234.5	3.01
Diethyl ether	193.7	3.64	Propane	96.8	4.25
Difluoromethane	78.6	5.83	Propylene	91.9	4.6
Difluoroethane	113.7	4.5	Sulfur hexafluoride	45.7	3.76
Dimethyl ether	127	5.24	Tetrafluoromethane	-45.4	3.74
Ethane	32.3	4.87	Toluene	318.8	41.1
Ethylene	9.4	5.04	Trifluoromethane	26.3	4.86
Ethyne	35.3	6.14	water	374.3	22.1

Tableau 28. Cordonnées critiques d'un certain nombre de composés [268].

2. Propriétés physico-chimiques du CO₂ supercritique

Le CO₂ supercritique connaît une utilisation importante au niveau industriel dans de **nombreux domaines d'applications, notamment pour** : les applications pharmaceutiques [269], le traitement des textiles [270], la polymérisation [271, 272], **l'extraction** de produits naturels [273], les applications alimentaires [266], le nettoyage [274, 275], les applications de chromatographie par fluide supercritique [276] **et la mise en œuvre des polymères** [277].

L'utilisation du CO₂ présente un certain nombre d'avantages : il est non toxique, ininflammable, inerte chimiquement, présente un faible coût et il est qualifié de solvant vert [277, 278]. De plus le CO₂ présente des cordonnées supercritiques facilement accessibles (T_c = 304 K, P_c = 7.38 MPa) (figure 48).

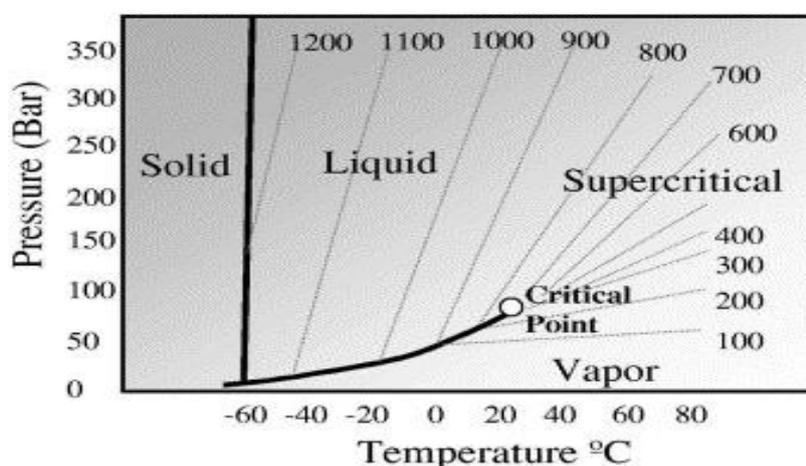


Figure 48. Représentation du digramme température-pression du CO₂ [279].

La figure 49 montre les différentes étapes d'évolution qui vont permettre à la phase liquide et vapeur de coexister en une seule phase supercritique homogène.

Avec l'effet de la température et de la pression, on observe un phénomène d'expansion de la phase liquide, ce qui entraîne une disparition progressive de la ligne séparant la phase liquide et la phase gazeuse. Au point critique, une seule phase homogène est obtenue.

Les caractéristiques du CO₂ supercritiques peuvent être résumées en un certain nombre de points importants :

- Il solubilise les composés non polaires ou faiblement polaires [280].
- Le pouvoir solvant est important vis-à-vis des composés qui présentent une faible masse molaire et diminue avec l'augmentation de la masse molaire du composé.

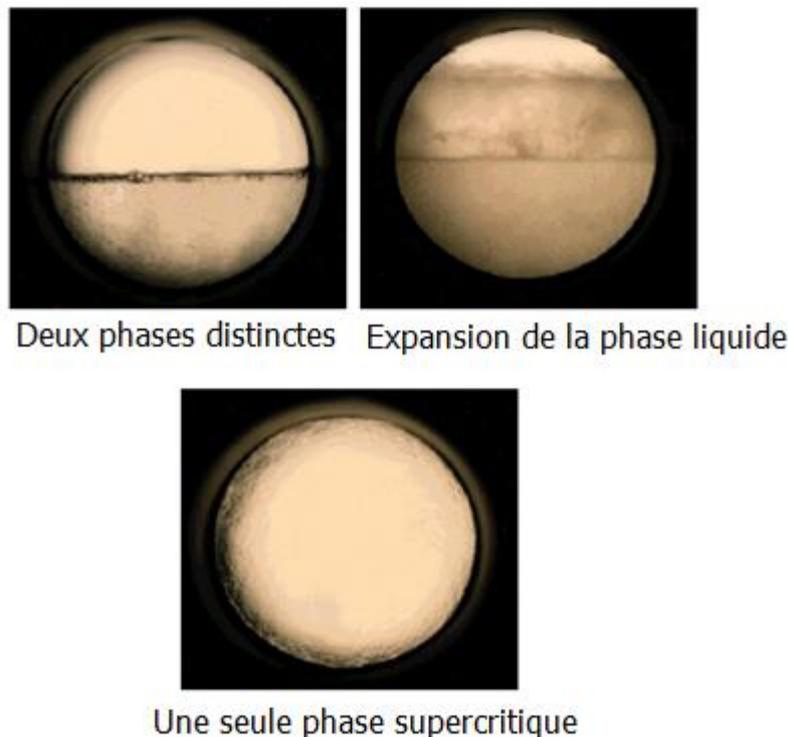


Figure 49. La transition de l'état liquide à l'état supercritique [265].

- Le CO₂ supercritique présente une forte affinité avec les composés organiques oxygénés de faibles poids molaires.

- L'eau est faiblement soluble dans le CO₂ pour des températures inférieures à 100°C.

Les paramètres (température et pression) vont avoir un effet important sur les valeurs de densité, de viscosité et de diffusivité des fluides supercritiques [268, 281], ce qui conditionnera leurs propriétés et leurs applications [282].

2.1. Pouvoir solvant du CO₂

La masse volumique du CO₂ qui dépend de la température et de la pression conditionne la solubilité des substances dans ce fluide (figure 50).

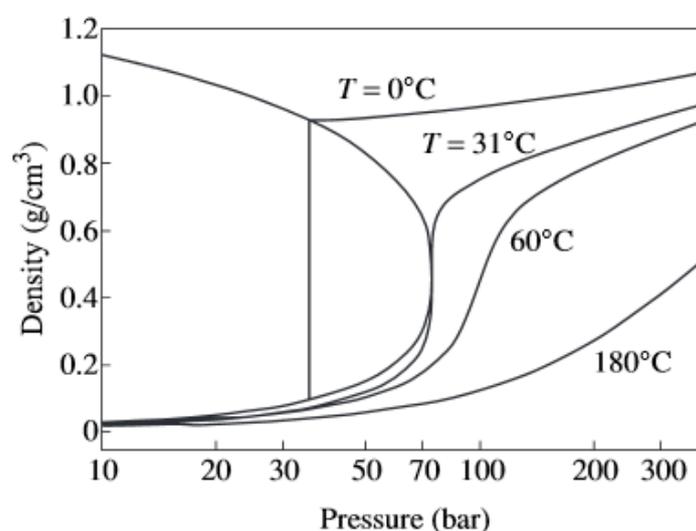


Figure 50. Diagramme de phase du CO₂ représentant l'évolution de la densité en fonction de la pression pour différentes températures [283].

La figure 50 montre l'évolution de la masse volumique du CO₂ en fonction de la température et de la pression. En remarque que pour une température fixée, l'augmentation de la pression a pour conséquence une augmentation de la masse volumique. Cette augmentation de la masse volumique va induire une augmentation du pouvoir solvant du fluide [284].

L'effet de la température sur la densité dépend de la pression appliquée. En effet pour une pression proche de la pression critique, l'effet de la température est faible sur l'évolution de la densité. Par contre pour des pressions élevées, la densité augmente avec la diminution de la température (figure 50).

2.2. Polarité et viscosité du CO₂

Le CO₂ supercritique présente une polarité proche de celle des alcanes. De ce fait, des interactions privilégiées existent entre le CO₂ et les composés apolaires ou faiblement polaires [268, 277, 278].

Néanmoins, des interactions avec des composés polaires sont possibles avec la variation des propriétés qui peut être induite par le changement de pression et de **température et aussi par l'ajout de co-solvants (comme l'éthanol ou l'acétone) dans de faibles proportions (<15% wt)**. L'ajout de ce co-solvant va avoir pour conséquence une modification de la densité du fluide supercritique.

Dans les conditions isothermes (figure 51) **on remarque que l'augmentation de la pression a pour conséquence une augmentation de la viscosité**. Pour une pression fixe ($P > P_c$), **l'augmentation de la température décroît la valeur de la viscosité**.

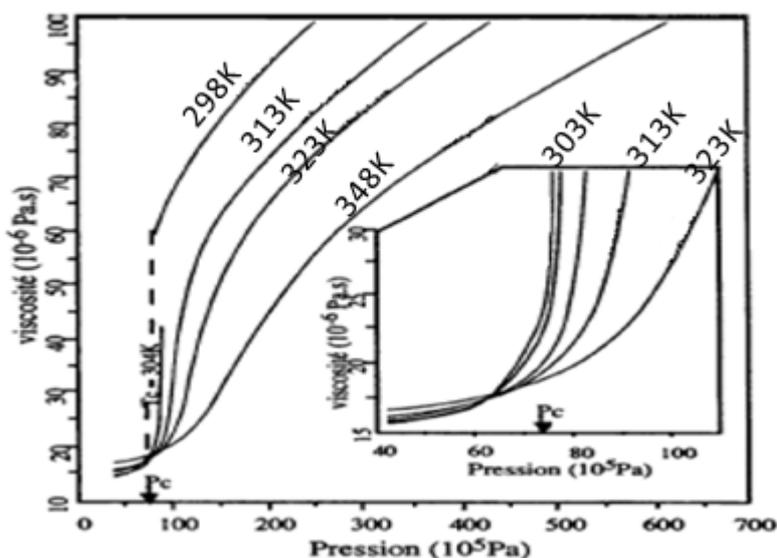


Figure 51. Effet de la pression et de la température sur la viscosité du CO₂.

2.3. Diffusivité du CO₂

La diffusivité est un paramètre important car elle conditionne les propriétés de transfert de la matière. La diffusivité augmente avec **l'augmentation de la température et avec la diminution de la pression**. Cette propriété de diffusivité des fluides supercritiques est utilisée dans des applications de synthèse organique, de **chromatographie et d'extraction**.

3. Interactions polymère - CO₂ supercritique

Le CO₂ supercritique est utilisé comme solvant dans des applications polymères diverses comme la fonctionnalisation de polymères, la formation de mélanges et de composites polymères, la production de mousses et dans la polymérisation [267, 285]. En effet, le CO₂ supercritique peut constituer une alternative viable à **l'utilisation des solvants organiques volatiles classiques**.

3.1. Solubilité du CO₂ supercritique dans les polymères

a. La sorption du CO₂ dans les polymères

Un certain nombre d'études ont porté sur les interactions et la solubilité du CO₂ supercritique dans les polymères et aussi sur la solubilité des polymères dans le CO₂ supercritique [286, 287].

La solubilité du CO₂ dans les polymères dépend **d'un certain nombre de facteurs** comme les conditions opératoires (température, pression) mais aussi de la composition chimique du polymère. Cette solubilité est liée majoritairement aux interactions acide-base de Lewis entre le CO₂ et les polymères possédant des **groupements donneurs d'électrons** [287-289].

Pilato et al. (1975) [290] ont suggéré des interactions dipôle-dipôle entre le CO₂ et le groupe sulfone du polysulfone (PSU) pour expliquer la solubilité du CO₂ dans ce polymère. Blatchford et al. (2003) [291] **ont montré l'existence d'interactions** intermoléculaires entre les oxygènes du CO₂ et les atomes d'hydrogènes directement liés aux groupes carbonyles du polymère.

Shieh et al. (2002) [292] **ont étudié l'effet du groupement** carbonyle et du taux de **crystallinité sur l'interaction entre le CO₂ et l'EVA**. Leurs études montrent que le phénomène de sorption du CO₂ pour des pressions inférieures à la pression critique (P_c) est influencé par les groupements carbonyles et que pour des pressions supérieures à la pression critique (P_c), **c'est la cristallinité qui a un effet dominant sur la solubilité**. Il a été noté que la solubilité est beaucoup plus importante dans le cas des polymères amorphes.

Shah et al. (1986) [293] ont montré que la présence de groupements fluorés ou carbonyles ont une plus grande influence sur la solubilité que les enchevêtrements des chaînes latérales présentes dans un polymère [294]. La présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires dans un polymère réduit les interactions avec le CO₂ [295]. Fried et al. (1990) [296] ont utilisé la spectroscopie infrarouge (IRTF) pour mettre en évidence les interactions développées entre le CO₂ et les groupements **carbonyles de l'acétate de cellulose (CA)**. L'augmentation de la pression du CO₂ accroît les interactions du CO₂ avec le polymère.

D'autres chercheurs comme Brantley et al. (2000) [297-301], ont exploité cette technique de caractérisation pour étudier les interactions entre le CO₂ et une variété de polymères (polyuréthane (PU), polyéthylène téréphtalate (PET), polydiméthylsiloxane (PDMS) ou polyéthylène glycol (PEG)).

La solubilité du CO₂ est un paramètre très important, puisque il va être nécessaire pour **la mise en œuvre** des polymères. Des exemples de valeurs de solubilité dans un certain nombre de polymères sont donnés dans le tableau 29.

Polymer	Method	Pressure range (Bar)	Temperature range (°C)	Solubility
PMMA (poly(methylmethacrylate))	GM-M	0-68.9	25	0-26 g/100g
PS (polystyrene)	BM	36.2-185.5	100	2.26-11.57g/100g
PC (polycarbonate)	GM-D	0-68.9	25	0-13 g/100 g
PET (poly(ethylene terephthalate))	GM-MSB	0-400	80/100/120	0-3.8/3.5/3.25g /100 g
PVC (poly(vinyl chloride))	GM-D	50-300	40/50/70	5.5-13,4-12,3-11.5 g/100 g
PP (polypropylene)	BM	74-118	160	0.50-1.59 g/100 g
poly(butylenes succinate)	GM-MSB	23.5-199.8	120	2.17-17.61g/100g
LDPE (low-density polyethylene)	GM-D	68.9	25/40	0.2 % wt

GM-M, gravimetric method (microbalance); GM-D, gravimetric method (desorption) ; GM-MSB, gravimetric method (magnetic suspension balance); BM, barometric method.

Tableau 29. Solubilité du CO₂ dans un certain nombre de polymères [267].

La figure 52 présente un exemple de l'évolution de la solubilité du CO₂ dans le polystyrène (PS) en fonction de la température et de la pression.

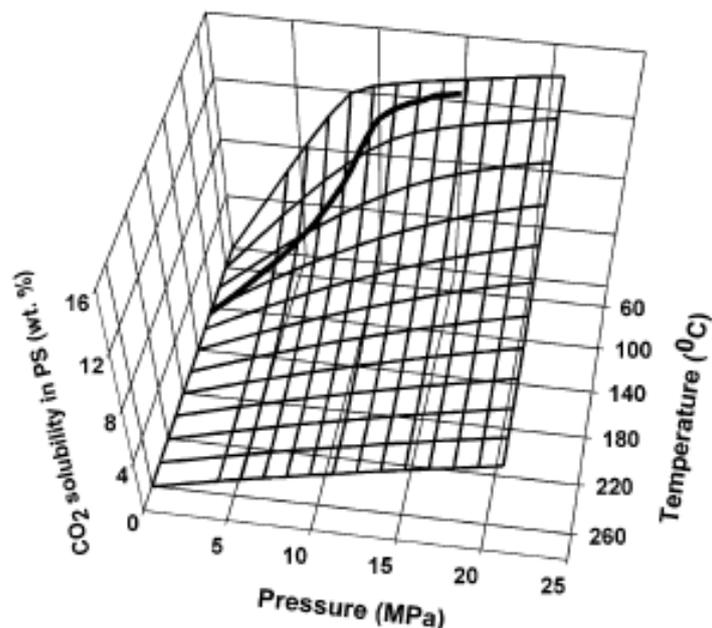


Figure 52. Solubilité du CO₂ dans le polystyrène en fonction de la température et de la pression (le trait épais sur le graphique correspond à la Tg) [267].

Les auteurs ont noté que la solubilité du CO₂ dans le polystyrène augmente avec l'augmentation de la pression et avec la diminution de la température [302].

Le diagramme pression-température d'une solution polymère – fluide supercritique peut présenter un comportement de type LCST (Lower Consolute Solution Temperature) ou de type UCST (Upper Consolute Solution Temperature) (figure 53) [303, 304].

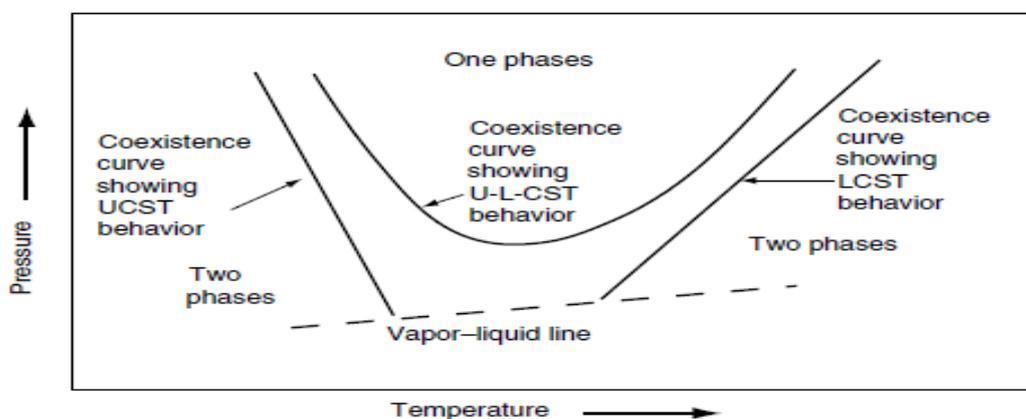


Figure 53. Diagramme pression-température d'une solution polymère / fluide supercritique [304].

b. Mesure de la solubilité du CO₂ dans les polymères

De nombreux chercheurs se sont intéressés à la mesure de la solubilité du CO₂ dans les polymères. Différentes techniques existent et elles dépendent des conditions opératoires et du type de polymères utilisés [305, 306].

Les méthodes de mesure classiquement utilisées sont :

- Méthodes barométriques : **ce sont des méthodes simples à mettre en œuvre et qui consistent à mesurer la différence de pression d'un gaz appliqué à un polymère entre le début et la fin d'expérience** [307].

- Méthodes gravimétriques : Ce sont des méthodes largement utilisées et qui **consistent à soumettre un polymère à un gaz jusqu'à équilibre puis un suivi de la masse du gaz désorbé du polymère au cours du temps est réalisé. L'extrapolation de la courbe de diffusion permet de remonter à la solubilité** [308].

-Méthodes spectroscopiques : La spectroscopie IRTF est une technique qui permet de caractériser les interactions entre le CO₂ et le polymère et permet aussi de quantifier la solubilité du gaz dans le polymère [309].

-Méthodes de séparation de phases : Ces méthodes permettent de remonter à la solubilité en faisant respectivement (**à l'équilibre**) un prélèvement dans deux phases qui sont le polymère fondu et le fluide supercritique, à la pression et à la température **d'étude** [310].

Ces différentes méthodes nécessitent la connaissance du gonflement des polymères **sous l'effet du fluide supercritique** [277].

3.2. Le gonflement des polymères par le CO₂

Un certain nombre de chercheurs a suivi le gonflement par des mesures IRTF [309, 311].

Royer et al. (1999) [312] ont montré que le gonflement du PDMS (Polydiméthylsiloxane) **augmente avec la pression appliquée. L'évolution du gonflement en fonction de la température présente un maximum pour une température de 50 °C. D'autres** chercheurs [313, 314], par des calculs de simulation

ont montré que le gonflement présente une même tendance d'évolution que la solubilité, à savoir une augmentation de cette valeur avec l'augmentation de la pression et avec la diminution de la température. Cette tendance est liée au phénomène de diffusion du CO₂.

3.3. Propriétés des polymères sous l'effet du CO₂ supercritique

Le CO₂ dissous entraîne au cours de la mise en œuvre une modification des propriétés intrinsèques du polymère.

a. Effet du CO₂ dissous sur la viscosité du polymère

La viscosité est un des paramètres importants que représente la mise en œuvre des polymères. Afin de réduire la viscosité, l'élévation de la température est nécessaire. Néanmoins l'augmentation de la température peut entraîner une dégradation du polymère. De même, l'utilisation de certains solvants pour baisser cette viscosité ne répond pas aux problématiques environnementales.

L'utilisation du CO₂ supercritique permet de remplacer ces solvants organiques. Sa solubilisation dans le polymère engendre une augmentation du volume libre et induit une baisse de la viscosité [277, 315]. La figure 54 donne un exemple de l'évolution de la viscosité avec la proportion de CO₂ dissous dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [316].

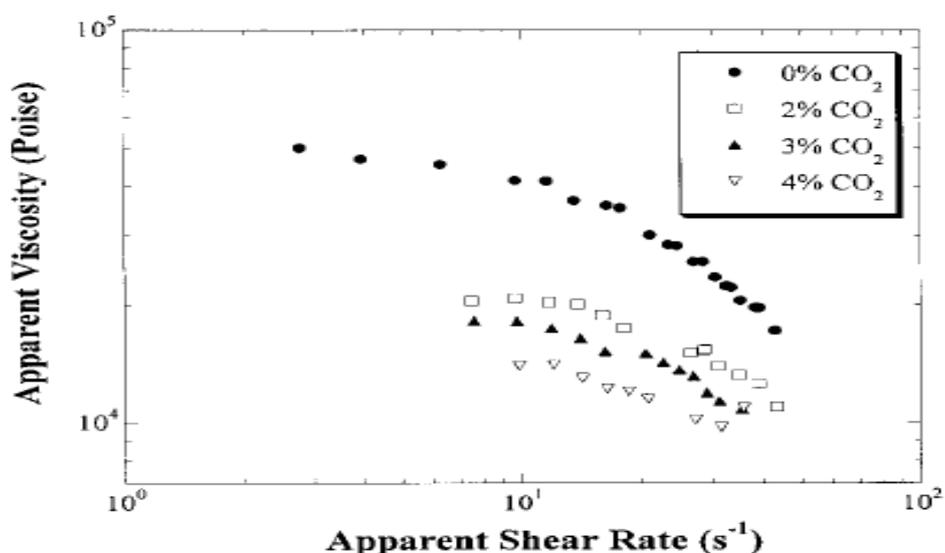


Figure 54. Effet de la quantité du CO₂ dissous sur la courbe d'écoulement du PMMA à 210 °C [316].

b. Effet du CO₂ dissous sur la transition vitreuse du polymère

Beaucoup d'auteurs ont montré l'effet plastifiant du CO₂ qui entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes et une diminution de la transition vitreuse du polymère (tableau 30) [317, 318]. Cet effet plastifiant du CO₂ facilite le transfert de masse des **solutés dans le matériau, ce qui peut permettre d'accroître l'interaction** entre le soluté et le polymère.

Polymer	methods	Pressure	range	Tg reduction
		investigated		-dT/dP (°C/atm)
PMMA	Molecular probe chromatography		0-75 atm	0.87
	Ambient pressure DSC		0-25 atm	1.8
	High-pressure DSC		0-37 atm	1.2
PS	Ambient pressure DSC		0-20 atm	1.1
	Creep compliance		0-65 atm	1
	Dilatometrie		0-60 atm	1.08
PVC	High-pressure DSC		0-42 atm	1.45
	Ambient pressure DSC		0-20 atm	0.4
PC	Ambient pressure DSC		0-20 atm	2.55
PET	Ambient pressure DSC		0-20 atm	1.1

Tableau 30. Exemples de réduction **de la valeur de Tg sous l'effet du CO₂** [267].

4. Systèmes composés de liquides ioniques - CO₂ supercritique

4.1. Solubilité du CO₂ dans les liquides ioniques

De nombreuses études ont commencé à associer le CO₂ et les liquides ioniques dans **une variété d'applications. L'association de ces deux éléments est dans un but de concevoir une chimie verte qui permettra de proposer une alternative viable aux**

applications nécessitant l'utilisation de solvants organiques qui sont dans la plus part du temps non environnementalement compatibles.

L'application majeure de l'association du CO₂Sc (supercritique) et les liquides ioniques est la régénération de ces derniers [146, 319]. En effet, dans un but de recyclage et de réutilisation, le liquide ionique doit être extrait du produit auquel il a été associé.

Le principe de régénération des liquides ioniques repose sur le fait que le CO₂Sc est soluble dans les liquides ioniques mais ces derniers ne sont pas solubles dans le CO₂Sc [319, 320]. La plus part des composés organiques sont solubles dans le CO₂SC, ce qui permet de les extraire de la phase liquide ionique vers la phase supercritique.

Blanchard et al. (2001) [320] ont étudié la solubilité du CO₂ dans différents liquides **ioniques pour évaluer l'effet de la température, de la pression et du choix du couple anion/cation. Les résultats montrent que la solubilité augmente avec l'augmentation de la pression et aussi avec la diminution de la température [321]. La solubilité dépend aussi du choix de l'anion [322].** La solubilité maximale est obtenue pour un anion qui possède des groupements fluoroalkyles. Pour ce qui concerne le cation, **l'augmentation de la chaîne alkyle sur celui-ci, augmente la solubilité. Il a été noté aussi que la présence d'impuretés dans le liquide ionique peut affecter la solubilité** du CO₂. La solubilisation du CO₂ dans le liquide ionique permet de réduire sa viscosité [320, 323].

4.2. Solubilité des liquides ioniques dans le CO₂

La plupart des études portent sur la solubilité du CO₂ dans les liquides ioniques, néanmoins la solubilité des liquides ioniques dans une phase riche en CO₂ est aussi un paramètre important à connaître.

Beaucoup d'auteurs ont montré une solubilité faible, voire nulle des liquides ioniques dans le CO₂ supercritique [320]. Wu et al. (2003) [324] **ont montré que l'addition de composés organiques dans le CO₂ supercritique permettait d'augmenter la quantité de liquide ionique solubilisé dans la phase CO₂. En effet l'addition d'acétone dans le**

CO₂ supercritique a permis **d'augmenter la solubilité du BMIM(PF₆)**. Il est clair que la polarité du composé organique joue un rôle important sur la solubilité dans le fluide supercritique.

Le tableau 31 **présente un certain nombre d'études sur la solubilité des liquides ioniques** dans le CO₂.

Système	Température (°C)	Pression (Bar)	observation
BMIMPF ₆ -CO ₂	40	137.9	La solubilité du BMIMPF ₆ dans le CO ₂ Sc présente une solubilité faible, ce qui permet d'extraire les molécules dissoutes dans le liquide ionique sans contamination du CO ₂ Sc
BMIMPF ₆ -CO ₂ BMIMPF ₆ -CO ₂ -éthanol BMIMPF ₆ -CO ₂ -acétone BMIMPF ₆ -CO ₂ -n-hexane	40 et 55	120-150	Par l'ajout de l'éthanol et de l'acétone, la solubilité du liquide ionique dans la phase CO ₂ supercritique a augmenté
BMIMPF ₆ -CO ₂ BMIMPF ₆ -acétonitrile BMIMPF ₆ -méthanol BMIMPF ₆ -éthanol-n-hexane BMIMPF ₆ -acétone-n-hexane BMIMPF ₆ -éthanol-acétone	40	150	Par l'ajout d'un co-solvant organique, la solubilité du liquide ionique dans la phase du CO ₂ supercritique peut être considérablement augmentée
BMIMBF ₄ -CO ₂ BMIMBF ₄ -CO ₂ -éthanol			

Tableau 31. Solubilité des liquides ioniques dans le CO₂ [134].

VI. Conclusion

Ce chapitre bibliographique montre clairement l'intérêt que représentent les biopolymères comme substituants viables aux matières plastiques issues de ressources pétrolières.

L'amidon et la cellulose (fonctionnalisée en acétate de cellulose) sont deux biopolymères abondants, issus de ressources renouvelables, et sont non toxique. Du fait de leurs structures compactes, ces deux polymères sont amenés à subir des **modifications physiques ou chimiques préalables avant utilisation**. L'une de ces transformations est leur thermodéstructuration par un agent destructurant et **plastifiant permettant d'obtenir des matériaux thermoplastiques**. Néanmoins, ils **présentent quelques inconvénients comme une sensibilité à l'eau et/ou un phénomène de rétrogradation dans le cas de l'amidon et des conditions de mise en oeuvre en voie fondue difficile dans le cas de l'acétate de cellulose**, ce qui peut limiter leurs propriétés et leurs applications.

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels constitués généralement d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Il a été montré dans la bibliographie que certains d'entre eux (notamment les imidazoliums) ont la capacité **de solubiliser et d'interagir efficacement avec les biopolymères comme l'amidon, la cellulose ou d'autres carbohydrates**. Cela est liée à leurs capacités de destruction du réseau inter et intramoléculaire en formant des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles des polysaccharides.

L'association des fluides supercritiques, comme le dioxyde de carbone (CO₂Sc), dans la thématique de la plastification de l'amidon par les liquides ioniques, constitue un enjeu de recherche très important. En effet, les fluides supercritiques peuvent **présenter, dans le cas d'une interaction efficace avec le liquide ionique, une capacité à diminuer la viscosité et à augmenter la diffusivité et l'interaction du liquide ionique avec la matrice polymère**.

L'objectif de cette étude est d'associer deux types de solvants, qualifié de « verts », à savoir les liquides ioniques et les fluides supercritiques dans la mise en oeuvre de biopolymères (amidon et acétate de cellulose).

VII. Références bibliographiques

1. Wilhelm HM, Sierakowski MR, Souza GP, and Wypych F. *Carbohydrate Polymers* 2003;52(2):101-110.
2. Stepto RFT. *Macromolecular Symposia* 2003;201(1):203-212.
3. Gallant DJ, Bouchet B, Buleon A, and Perez S. *Eur J Clin Nutr* 1992;46 Suppl 2:S3-16.
4. Hoover R. *Carbohydrate Polymers* 2001;45(3):253-267.
5. Tester RF, Karkalas J, and Qi X. *Journal of Cereal Science* 2004;39(2):151-165.
6. Ellis RP, Cochrane MP, Dale MFB, Duffus CM, Lynn A, Morrison IM, Prentice RDM, Swanston JS, and Tiller SA. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1998;77(3):289-311.
7. Pérez S and Bertoft E. *Starch - Stärke* 2010;62(8):389-420.
8. Buléon A, Colonna P, Planchot V, and Ball S. *International Journal of Biological Macromolecules* 1998;23(2):85-112.
9. Yusuph M, Tester RF, Ansell R, and Snape CE. *Food Chemistry* 2003;82(2):283-289.
10. Jobling S. *Current Opinion in Plant Biology* 2004;7(2):210-218.
11. Hizukuri S, Takeda Y, Yasuda M, and Suzuki A. *Carbohydrate Research* 1981;94(2):205-213.
12. Takeda Y, Maruta N, and Hizukuri S. *Carbohydrate Research* 1992;227(0):113-120.
13. Mozafari R. *Nanomaterials and Nanosystems for Biomedical Applications*: Springer, 2007.
14. Yoshimoto Y, Tashiro J, Takenouchi T, and Takeda Y. *Cereal Chemistry Journal* 2000;77(3):279-285.
15. Morrison WR and Karkalas J. 9 - Starch. In: P.M DEY, editor. *Methods in Plant Biochemistry*, vol. Volume 2: Academic Press, 1990. pp. 323-352.
16. Steinbüchel A and Vandamme EJ. *Polysaccharides II: polysaccharides from eukaryotes*: Wiley-VCH, 2002.
17. Bertoft E. *Carbohydrate Polymers* 2004;57(2):211-224.
18. Imberty A, Buléon A, Tran V, and Péerez S. *Starch - Stärke* 1991;43(10):375-384.
19. Hanashiro I, Tagawa M, Shibahara S, Iwata K, and Takeda Y. *Carbohydrate Research* 2002;337(13):1211-1215.
20. Manners DJ. *Carbohydrate Polymers* 1989;11(2):87-112.
21. Bertoft E, Piyachomkwan K, Chatakanonda P, and Siroth K. *Carbohydrate Polymers* 2008;74(3):527-543.
22. Buléon A, Pontoire B, Riekkel C, Chanzy H, Helbert W, and Vuong R. *Macromolecules* 1997;30(13):3952-3954.
23. Colonna P, Buleon A, Lemaguer M, and Mercier C. *Carbohydrate Polymers* 1982;2(1):43-59.
24. Buléon A, Gérard C, Riekkel C, Vuong R, and Chanzy H. *Macromolecules* 1998;31(19):6605-6610.
25. Buléon A, Véronèse G, and Putaux J. *Australian Journal of Chemistry* 2007;60(10):706-718.
26. Mutungi C, Rost F, Onyango C, Jaros D, and Rohm H. *Starch - Stärke* 2009;61(11):634-645.
27. Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, Eliasson AC, and Åman P. *Carbohydrate Polymers* 1998;35(3-4):119-134.
28. Gernat C, Radosta S, Anger H, and Damaschun G. *Starch - Stärke* 1993;45(9):309-314.
29. van Soest JJG, Hulleman SHD, de Wit D, and Vliegthart JFG. *Carbohydrate Polymers* 1996;29(3):225-232.
30. van Soest JJG and Vliegthart JFG. *Trends in Biotechnology* 1997;15(6):208-213.
31. Liu ZQ, Yi XS, and Feng Y. *Journal of Materials Science* 2001;36(7):1809-1815.

32. Ma XF, Yu JG, and Wang N. *Carbohydrate Polymers* 2007;67(1):32-39.
33. Róz ALD, Carvalho AJF, Gandini A, and Curvelo AAS. *Carbohydrate Polymers* 2006;63(3):417-424.
34. Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, and Bressler D. *Journal of Materials Chemistry A* 2013;1(43):13379-13398.
35. Hulleman SHD, Janssen FHP, and Feil H. *Polymer* 1998;39(10):2043-2048.
36. Zhang Y and Han JH. *Journal of Food Science* 2006;71(2):E109-E118.
37. Lourdin D, Bizot H, and Colonna P. *Journal of Applied Polymer Science* 1997;63(8):1047-1053.
38. Abdorreza MN, Cheng LH, and Karim AA. *Food Hydrocolloids* 2011;25(1):56-60.
39. Galdeano MC, Mali S, Grossmann MVE, Yamashita F, and Garcia MA. *Materials Science and Engineering: C* 2009;29(2):532-538.
40. Lourdin D, Coignard L, Bizot H, and Colonna P. *Polymer* 1997;38(21):5401-5406.
41. Godbillot L, Dole P, Joly C, Rogé B, and Mathlouthi M. *Food Chemistry* 2006;96(3):380-386.
42. Yu J-h, Wang J-l, Wu X, and Zhu P-x. *Starch - Stärke* 2008;60(5):257-262.
43. Stevens DJ and Elton GAH. *Starch - Stärke* 1971;23(1):8-11.
44. Koch K, Gillgren T, Stading M, and Andersson R. *Int J Biol Macromol* 2010;46(1):13-19.
45. Poutanen K and Forssell P. *Trends in polymer science (Regular ed.)* 1996;4(4):128-132.
46. van Soest JJG, Hulleman SHD, de Wit D, and Vliegenthart JFG. *Industrial Crops and Products* 1996;5(1):11-22.
47. Barron C, Buleon A, Colonna P, and Della Valle G. *Carbohydrate Polymers* 2000;43(2):171-181.
48. Barron C, Bouchet B, Della Valle G, Gallant DJ, and Planchot V. *Journal of Cereal Science* 2001;33(3):289-300.
49. Senouci A and Smith AC. *Starch - Stärke* 1986;38(3):78-82.
50. Valle GD, Boché Y, Colonna P, and Vergnes B. *Carbohydrate Polymers* 1995;28(3):255-264.
51. Wiedmann W and Strobel E. *Starch - Stärke* 1991;43(4):138-145.
52. Wojtowicz A. *The Melting Process in Thermoplastic Starches*. Thermoplastic Starch: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. pp. 105-117.
53. Vergnes B, Villemaire JP, Colonna P, and Tayeb J. *Journal of Cereal Science* 1987;5(2):189-202.
54. Orford PD, Parker R, and Ring SG. *Journal of Cereal Science* 1993;18(3):277-286.
55. Sagar AD and Merrill EW. *Polymer* 1995;36(9):1883-1886.
56. Carvalho AJF, Zambon MD, Curvelo AAS, and Gandini A. *Polymer Degradation and Stability* 2003;79(1):133-138.
57. Igura N, Hayakawa I, and Fujio Y. *Starch - Stärke* 1997;49(1):2-5.
58. van den Einde RM, van der Veen ME, Bosman H, van der Goot AJ, and Boom RM. *Journal of Food Engineering* 2005;66(2):147-154.
59. Davidson VJ, Paton D, Diosady LL, and Larocque G. *Journal of Food Science* 1984;49(2):453-458.
60. Baud B, Colonna P, Valle GD, and Roger P. *Macromolecular degradation of extruded starches measured by HPSEC-MALLS*. In: Barsby TL, Donald AM, and Frazier PJ, editors. *Starch: Advances in Structure and Function: The Royal Society of Chemistry*, 2001. pp. 40-44.
61. Willett JL, Millard MM, and Jasberg BK. *Polymer* 1997;38(24):5983-5989.
62. Liu W-C, Halley PJ, and Gilbert RG. *Macromolecules* 2010;43(6):2855-2864.
63. Orford PD, Parker R, Ring SG, and Smith AC. *Int J Biol Macromol* 1989;11(2):91-96.
64. Couchman PR and Karasz FE. *Macromolecules* 1978;11(1):117-119.

65. Forssell PM, Mikkilä JM, Moates GK, and Parker R. *Carbohydrate Polymers* 1997;34(4):275-282.
66. Adhikari B, Chaudhary DS, and Clerfeuille E. *Drying Technology* 2010;28(4):468-480.
67. Le Bail P, Bizot H, Ollivon M, Keller G, Bourgaux C, and Buléon A. *Biopolymers* 1999;50(1):99-110.
68. Hulleman SHD, Kalisvaart MG, Janssen FHP, Feil H, and Vliegthart JFG. *Carbohydrate Polymers* 1999;39(4):351-360.
69. Van Soest JJG and Knooren N. *Journal of Applied Polymer Science* 1997;64(7):1411-1422.
70. Ring SG, Colonna P, l'Anson KJ, Kalichevsky MT, Miles MJ, Morris VJ, and Orford PD. *Carbohydrate Research* 1987;162(2):277-293.
71. Forssell PM, Hulleman SHD, Myllärinen PJ, Moates GK, and Parker R. *Carbohydrate Polymers* 1999;39(1):43-51.
72. Mercier C. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal-Journal De L Institut Canadien De Science Et Technologie Alimentaires* 1979;12(1):A15-A15.
73. Shi R, Liu Q, Ding T, Han Y, Zhang L, Chen D, and Tian W. *Journal of Applied Polymer Science* 2007;103(1):574-586.
74. van Soest JJG, Benes K, de Wit D, and Vliegthart JFG. *Polymer* 1996;37(16):3543-3552.
75. Roz A, Carvalho A, Gandini A, and Curvelo A. *Carbohydrate Polymers* 2006;63(3):417-424.
76. Chang YP, Cheah PB, and Seow CC. *Journal of Food Science* 2000;65(3):445-451.
77. Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ, Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templar R, and Tschaplinski T. *Science* 2006;311(5760):484-489.
78. Anastas PT and Warner JC. *Green Chemistry: Theory and Practice*: Oxford University Press, Incorporated, 1998.
79. Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, and Tindall D. *Progress in Polymer Science* 2001;26(9):1605-1688.
80. Williams CK and Hillmyer MA. *Polymer Reviews* 2008;48(1):1-10.
81. Heinze T and Liebert T. *Progress in Polymer Science* 2001;26(9):1689-1762.
82. Hon DNS and Shiraishi N. *Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised, and Expanded*: Taylor & Francis, 2000.
83. Filho GR, da Cruz SF, Pasquini D, Cerqueira DA, Prado VdS, and de Assunção RMN. *Journal of Membrane Science* 2000;177(1-2):225-231.
84. Philipp B. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1993;30(9-10):703-714.
85. Ach A. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1993;30(9-10):733-740.
86. Seymour RB and Porter RS. *Manmade Fibres: Their origin and development*: Springer, 1993.
87. Rustemeyer P. *Macromolecular Symposia* 2004;208(1):1-6.
88. Zepnik S, Kabasci S, Kopitzky R, Radusch H-J, and Wodke T. *Polymers* 2013;5(3):873-889.
89. Rodrigues Filho G, Monteiro DS, Meireles CdS, de Assunção RMN, Cerqueira DA, Barud HS, Ribeiro SJL, and Messadeq Y. *Carbohydrate Polymers* 2008;73(1):74-82.
90. Hummel A. *Macromolecular Symposia* 2004;208(1):61-80.
91. Regiani AM, Frollini E, Marson GA, Arantes GM, and El Seoud OA. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1999;37(9):1357-1363.
92. Steinmeier H. *Macromolecular Symposia* 2004;208(1):49-60.
93. Ibrahim AA, Nada AMA, Hagemann U, and El Seoud OA. Preparation of Dissolving Pulp from Sugar Cane Bagasse, and its Acetylation Under Homogeneous Solution Condition. *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, vol. 50, 1996. pp. 221.

94. Wu J, Zhang J, Zhang H, He J, Ren Q, and Guo M. *Biomacromolecules* 2004;5(2):266-268.
95. Tsiptsias C and Panayiotou C. *Carbohydrate Polymers* 2008;74(1):99-105.
96. Barud HS, de Araújo Júnior AM, Santos DB, de Assunção RMN, Meireles CS, Cerqueira DA, Rodrigues Filho G, Ribeiro CA, Messaddeq Y, and Ribeiro SJL. *Thermochimica Acta* 2008;471(1-2):61-69.
97. Balser K, Hoppe L, Eicher T, Wandel M, Astheimer H-J, Steinmeier H, and Allen JM. *Cellulose Esters*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
98. Heinze T and Liebert T. *Macromolecular Symposia* 2004;208(1):167-238.
99. Heinze T, Dicke R, Koschella A, Kull AH, Klohr E-A, and Koch W. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2000;201(6):627-631.
100. Miyashita Y, Suzuki T, and Nishio Y. *Cellulose* 2002;9(3/4):215-223.
101. Zugenmaier P. *Macromolecular Symposia* 2004;208(1):81-166.
102. Phuong VT and Lazzeri A. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2012;43(12):2256-2268.
103. Lee S-H and Shiraishi N. *Journal of Applied Polymer Science* 2001;81(1):243-250.
104. Yoshioka M, Hagiwara N, and Shiraishi N. *Cellulose* 1999;6(3):193-212.
105. Fridman OA and Sorokina AV. *Polymer Science Series B* 2006;48(5):233-236.
106. Quintana R, Persenaire O, Lemmouchi Y, Sampson J, Martin S, Bonnaud L, and Dubois P. *Polymer Degradation and Stability* 2013;98(9):1556-1562.
107. Law PW, Longdon A, and Willins GG. *Macromolecular Symposia* 2004;208(1):293-322.
108. Rao PR and Diwan PV. *Pharmaceutica Acta Helvetiae* 1997;72(1):47-51.
109. Matsuyama H, Teramoto M, and Uesaka T. *Journal of Membrane Science* 1997;135(2):271-288.
110. Meier MM, Kanis LA, de Lima JC, Pires ATN, and Soldi V. *Polymers for Advanced Technologies* 2004;15(10):593-600.
111. Mohanty AK, Wibowo A, Misra M, and Drzal LT. *Polymer Engineering & Science* 2003;43(5):1151-1161.
112. Avérous L, Fringant C, and Moro L. *Polymer* 2001;42(15):6565-6572.
113. Buchanan CM, Gardner RM, and Komarek RJ. *Journal of Applied Polymer Science* 1993;47(10):1709-1719.
114. Jiang L and Hinrichsen G. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 1997;253(1):193-200.
115. Narisawa S, Yoshino H, Hirakawa Y, and Noda K. *CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN* 1993;41(2):329-334.
116. Maim CJ, Mench JW, Kendall DL, and Hiatt GD. *Industrial & Engineering Chemistry* 1951;43(3):684-688.
117. Kamide K and Saito M. *Polym J* 1985;17(8):919-928.
118. Jandura P, Riedl B, and Kokta BV. *Polymer Degradation and Stability* 2000;70(3):387-394.
119. Sweeting OJ. *The science and technology of polymer films*: Interscience Publishers, 1971.
120. Wang F-J, Yang Y-Y, Zhang X-Z, Zhu X, Chung T-s, and Moochhala S. *Materials Science and Engineering: C* 2002;20(1-2):93-100.
121. Suvorova AI, Demchik LY, and Peshekhonova AL. *Cellulose* 1995;2(1):23-29.
122. Yamashita Y and Endo T. *Journal of Applied Polymer Science* 2006;100(3):1816-1823.
123. Jinghua Y, Peter SP, and H WUS. *Pharmaceutical technology* 2001;25(10):62-74.
124. Scandola M and Ceccorulli G. *Polymer* 1985;26(13):1958-1962.

125. Morton WE, Hearle JWS, and Institute T. Physical properties of textile fibres: Textile Institute, 1962.
126. Ghiya VP, Dave V, Gross RA, and McCarthy SP. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1996;33(5):627-638.
127. Gardner RM, Buchanan CM, Komarek R, Dorschel D, Boggs C, and White AW. *Journal of Applied Polymer Science* 1994;52(10):1477-1488.
128. Komarek RJ, Gardner RM, Buchanan CM, and Gedon S. *Journal of Applied Polymer Science* 1993;50(10):1739-1746.
129. Puls J, Wilson S, and Hölter D. *Journal of Polymers and the Environment* 2011;19(1):152-165.
130. Gu J-D, Eberiel DT, McCarthy SP, and Gross RA. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 1993;1(2):143-153.
131. Rivard CJ, Adney WS, Himmel ME, Mitchell DJ, Vinzant TB, Grohmann K, Moens L, and Chum H. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 1992;34-35(1):725-736.
132. Buchanan CM, Dorschel DD, Gardner RM, Komarek RJ, and White AW. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1995;32(4):683-697.
133. Shin J-H, Henderson WA, and Passerini S. *Electrochemistry Communications* 2003;5(12):1016-1020.
134. Keskin S, Kayrak-Talay D, Akman U, and Hortaçsu Ö. *The Journal of Supercritical Fluids* 2007;43(1):150-180.
135. Gorman J. *Science News* 2001;160(10):156-158.
136. Rogers RD, Seddon KR, and Volkov S. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*: Springer, 2003.
137. Smiglak M, Metlen A, and Rogers RD. *Accounts of Chemical Research* 2007;40(11):1182-1192.
138. G. Huddleston J and D. Rogers R. *Chemical Communications* 1998(16):1765-1766.
139. Fadeev AG and Meagher MM. *Chemical Communications* 2001(3):295-296.
140. Letcher TM, Deenadayalu N, Soko B, Ramjugernath D, and Naicker PK. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2003;48(4):904-907.
141. Camper D, Scovazzo P, Koval C, and Noble R. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004;43(12):3049-3054.
142. Anthony JL, Maginn EJ, and Brennecke JF. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002;106(29):7315-7320.
143. Welton T. *Chemical Reviews* 1999;99(8):2071-2084.
144. Olivier-Bourbigou H and Magna L. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002;182-183(0):419-437.
145. Pârvulescu VI and Hardacre C. *Chemical Reviews* 2007;107(6):2615-2665.
146. Zhao H, Xia S, and Ma P. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2005;80(10):1089-1096.
147. Liu Q, Janssen MHA, van Rantwijk F, and Sheldon RA. *Green Chemistry* 2005;7(1):39-42.
148. Fuller J, Breda AC, and Carlin RT. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998;459(1):29-34.
149. Lu W, Fadeev AG, Qi B, Smela E, Mattes BR, Ding J, Spinks GM, Mazurkiewicz J, Zhou D, Wallace GG, MacFarlane DR, Forsyth SA, and Forsyth M. *Science* 2002;297(5583):983-987.
150. Biswas A, Shogren RL, Stevenson DG, Willett JL, and Bhowmik PK. *Carbohydrate Polymers* 2006;66(4):546-550.
151. Wang Y and Xie W. *Carbohydrate Polymers* 2010;80(4):1172-1177.
152. Verger L, Corre S, Poirot R, Quintard G, Fleury E, and Charlot A. *Carbohydrate Polymers* 2014;102(0):932-940.

153. Sarbu T and Matyjaszewski K. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2001;202(17):3379-3391.
154. Perrier S, Davis TP, Carmichael AJ, and Haddleton DM. *Chemical Communications* 2002(19):2226-2227.
155. Kubisa P. *Progress in Polymer Science* 2004;29(1):3-12.
156. Boon JA, Levisky JA, Pflug JL, and Wilkes JS. *The Journal of Organic Chemistry* 1986;51(4):480-483.
157. Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, and Rogers RD. *Green Chemistry* 2001;3(4):156-164.
158. Freemantle M. *Chemical & Engineering News Archive* 1998;76(13):32-37.
159. Chiappe C and Pieraccini D. *Journal of Physical Organic Chemistry* 2005;18(4):275-297.
160. Dzyuba SV and Bartsch RA. *Chemical Communications* 2001(16):1466-1467.
161. Cota I, Gonzalez-Olmos R, Iglesias M, and Medi F. 2013.
162. Abbott AP, Capper G, Davies DL, Rasheed RK, and Tambyrajah V. *Chemical Communications* 2003(1):70-71.
163. Olivier-Bourbigou H, Magna L, and Morvan D. *Applied Catalysis A: General* 2010;373(1-2):1-56.
164. Walden P. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St.-Petersbourg)* 1914;8:405-422.
165. Sugden S and Wilkins H. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1929(0):1291-1298.
166. Chum HL, Koch VR, Miller LL, and Osteryoung RA. *Journal of the American Chemical Society* 1975;97(11):3264-3265.
167. Robinson J and Osteryoung RA. *Journal of the American Chemical Society* 1979;101(2):323-327.
168. Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, and Hussey CL. *Inorganic Chemistry* 1982;21(3):1263-1264.
169. Cocalia VA, Gutowski KE, and Rogers RD. *Coordination Chemistry Reviews* 2006;250(7-8):755-764.
170. Koel M. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2005;35(3):177-192.
171. Wasserscheid P and Keim W. *Angewandte Chemie International Edition* 2000;39(21):3772-3789.
172. Zhang S, Sun N, He X, Lu X, and Zhang X. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2006;35(4):1475-1517.
173. Kabo GJ, Blokhin AV, Paulechka YU, Kabo AG, Shymanovich MP, and Magee JW. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2004;49(3):453-461.
174. Earle MJ, Esperanca JMSS, Gilea MA, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN, Magee JW, Seddon KR, and Widegren JA. *Nature* 2006;439(7078):831-834.
175. Smiglak M, Reichert WM, Holbrey JD, Wilkes JS, Sun L, Thrasher JS, Kirichenko K, Singh S, Katritzky AR, and Rogers RD. *Chemical Communications* 2006(24):2554-2556.
176. Šorm M and Nešpůrek S. *Acta Polymerica* 1985;36(8):433-439.
177. Yang Q and Dionysiou DD. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004;165(1-3):229-240.
178. Ngo HL, LeCompte K, Hargens L, and McEwen AB. *Thermochimica Acta* 2000;357-358(0):97-102.
179. Hapiot P and Lagrost C. *Chemical Reviews* 2008;108(7):2238-2264.
180. Jacquemin J, Nancarrow P, Rooney DW, Costa Gomes MF, Husson P, Majer V, Pádua AAH, and Hardacre C. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2008;53(9):2133-2143.
181. Jacquemin J, Husson P, Padua AAH, and Majer V. *Green Chemistry* 2006;8(2):172-180.

182. Fröba AP, Kremer H, and Leipertz A. *The Journal of Physical Chemistry B* 2008;112(39):12420-12430.
183. Seddon Kenneth R, Stark A, and Torres M-J. *Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids*. *Clean Solvents*, vol. 819: American Chemical Society, 2002. pp. 34-49.
184. Xu W, Wang L-M, Nieman RA, and Angell CA. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003;107(42):11749-11756.
185. Widegren JA, Laesecke A, and Magee JW. *Chemical Communications* 2005(12):1610-1612.
186. Chiappe C, Malvaldi M, and Pomelli Christian S. *Ionic liquids: Solvation ability and polarity*. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 81, 2009. pp. 767.
187. Aki SNVK, Brennecke JF, and Samanta A. *Chemical Communications* 2001(5):413-414.
188. Rebros M, Gunaratne HON, Ferguson J, Seddon KR, and Stephens G. *Green Chemistry* 2009;11(3):402-408.
189. Zhao D, Liao Y, and Zhang Z. *CLEAN – Soil, Air, Water* 2007;35(1):42-48.
190. Jastorff B, Stormann R, Ranke J, Molter K, Stock F, Oberheitmann B, Hoffmann W, Hoffmann J, Nuchter M, Ondruschka B, and Filser J. *Green Chemistry* 2003;5(2):136-142.
191. Wells AS and Coombe VT. *Organic Process Research & Development* 2006;10(4):794-798.
192. Berthelin J, Huang PM, Bollag JM, and Andreux F. *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments*: Springer US, 2012.
193. Seddon Kenneth R, Stark A, and Torres M-J. *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, 2000. pp. 2275.
194. Clare BR, Bayley PM, Best AS, Forsyth M, and MacFarlane DR. *Chemical Communications* 2008(23):2689-2691.
195. **O'Mahony AM, Silvester DS, Aldous L, Hardacre C, and Compton RG**. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2008;53(12):2884-2891.
196. Cammarata L, Kazarian SG, Salter PA, and Welton T. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001;3(23):5192-5200.
197. Renner R. *Environmental Science & Technology* 2001;35(19):410A-413A.
198. Cornils B. *Multiphase homogeneous catalysis*: Wiley-VCH, 2005.
199. Brennecke JF and Maginn EJ. *AIChE Journal* 2001;47(11):2384-2389.
200. El Seoud OA, Koschella A, Fidale LC, Dorn S, and Heinze T. *Biomacromolecules* 2007;8(9):2629-2647.
201. Mateyawa S, Xie DF, Truss RW, Halley PJ, Nicholson TM, Shamshina JL, Rogers RD, Boehm MW, and McNally T. *Carbohydrate Polymers* 2013;94(1):520-530.
202. Anderson JL, Ding J, Welton T, and Armstrong DW. *Journal of the American Chemical Society* 2002;124(47):14247-14254.
203. Remsing RC, Swatloski RP, Rogers RD, and Moyna G. *Chemical Communications* 2006(12):1271-1273.
204. Xu Q, Kennedy JF, and Liu L. *Carbohydrate Polymers* 2008;72(1):113-121.
205. Mateyawa S, Xie DF, Truss RW, Halley PJ, Nicholson TM, Shamshina JL, Rogers RD, Boehm MW, and McNally T. *Carbohydrate polymers* 2013;94(1):520-530.
206. Stevenson DG, Biswas A, Jane J-I, and Inglett GE. *Carbohydrate Polymers* 2007;67(1):21-31.
207. Kärkkäinen J, Lappalainen K, Joensuu P, and Lajunen M. *Carbohydrate Polymers* 2011;84(1):509-516.
208. Reijo A and Vesa M. *Depolymerization method*. Google Patents, 2005.
209. Liu W and Budtova T. *Carbohydrate Polymers* 2013;93(1):199-206.

210. Xie W, Shao L, and Liu Y. *Journal of Applied Polymer Science* 2010;116(1):218-224.
211. Lehmann A and Volkert B. *Journal of Applied Polymer Science* 2009;114(1):369-376.
212. Xie W and Shao L. *Starch - Stärke* 2009;61(12):702-708.
213. Biswas A, Shogren RL, and Willett JL. *Industrial Crops and Products* 2009;30(1):172-175.
214. Shogren RL, Biswas A, and Willett JL. *Starch - Stärke* 2010;62(7):333-340.
215. Wilpiszewska K and Spychaj T. *Carbohydrate Polymers* 2011;86(2):424-428.
216. Shogren RL and Biswas A. *Carbohydrate Polymers* 2010;81(1):149-151.
217. Sankri A, Arhaliass A, Dez I, Gaumont AC, Grohens Y, Lourdin D, Pillin I, Rolland-Sabaté A, and Leroy E. *Carbohydrate Polymers* 2010;82(2):256-263.
218. Leroy E, Jacquet P, Coativy G, Reguerre AI, and Lourdin D. *Carbohydrate Polymers* 2012;89(3):955-963.
219. Wang N, Zhang X, Liu H, and He B. *Carbohydrate Polymers* 2009;76(3):482-484.
220. Wang N, Zhang X, and Wang X. *Macromolecular Research* 2009;17(5):285-288.
221. Wang N, Zhang X, Liu H, and Han N. *Polymers & Polymer Composites* 2010;18(1):53-58.
222. Wu R-L, Wang X-L, Li F, Li H-Z, and Wang Y-Z. *Bioresource Technology* 2009;100(9):2569-2574.
223. Liew C-W, Ramesh S, Ramesh K, and Arof AK. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2012;16(5):1869-1875.
224. Ramesh S, Liew C-W, and Arof AK. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011;357(21):3654-3660.
225. Ramesh S, Shanti R, and Morris E. *Solid State Sciences* 2012;14(1):182-186.
226. Ning W, Xingxiang Z, Haihui L, and Benqiao H. *Carbohydrate Polymers* 2009;76(3):482-484.
227. NING W, XINGXIANG Z, HAIHUI L, and NA H. *Ionic Conducting Polymers Based on Ionic Liquid-Plasticized Starch Containing Lithium Chloride*. Shrewsbury, ROYAUME-UNI: Rapra, 2010.
228. Hou Y, Gu Y, Zhang S, Yang F, Ding H, and Shan Y. *Journal of Molecular Liquids* 2008;143(2-3):154-159.
229. Abbott AP, Boothby D, Capper G, Davies DL, and Rasheed RK. *Journal of the American Chemical Society* 2004;126(29):9142-9147.
230. Tang B and Row K. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* 2013;144(10):1427-1454.
231. Ramesh S, Shanti R, and Morris E. *Carbohydrate Polymers* 2012;87(1):701-706.
232. Leroy E, Decaen P, Jacquet P, Coativy G, Pontoire B, Reguerre A-L, and Lourdin D. *Green Chemistry* 2012;14(11):3063-3066.
233. Wang H, Gurau G, and Rogers RD. *Chemical Society Reviews* 2012;41(4):1519-1537.
234. Graenacher C. *Cellulose solution*. United States: Chem, Ind Basel, 1934.
235. Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, and Rogers RD. *Journal of the American Chemical Society* 2002;124(18):4974-4975.
236. Jürgen V, Tina E, and Ulrich SS. *Imidazolium Based Ionic Liquids as Solvents for Cellulose Chemistry*. *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, vol. 1033: American Chemical Society, 2010. pp. 299-317.
237. Feng L and Chen Z-I. *Journal of Molecular Liquids* 2008;142(1-3):1-5.
238. Tim L. *Cellulose Solvents ? Remarkable History, Bright Future*. *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, vol. 1033: American Chemical Society, 2010. pp. 3-54.
239. Heinze T, Schwikal K, and Barthel S. *Macromolecular Bioscience* 2005;5(6):520-525.
240. Remsing RC, Hernandez G, Swatloski RP, Masefski WW, Rogers RD, and Moyna G. *The Journal of Physical Chemistry B* 2008;112(35):11071-11078.

241. Youngs TGA, Holbrey JD, Mullan CL, Norman SE, Lagunas MC, D'Agostino C, Mantle MD, Gladden LF, Bowron DT, and Hardacre C. *Chemical Science* 2011;2(8):1594-1605.
242. Youngs TGA, Hardacre C, and Holbrey JD. *The Journal of Physical Chemistry B* 2007;111(49):13765-13774.
243. Zhang J, Zhang H, Wu J, Zhang J, He J, and Xiang J. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010;12(8):1941-1947.
244. Lu B, Xu A, and Wang J. *Green Chemistry* 2014;16(3):1326-1335.
245. Xu A, Wang J, and Wang H. *Green Chemistry* 2010;12(2):268-275.
246. Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, and Ohno H. *Green Chemistry* 2008;10(1):44-46.
247. Zhang H, Wu J, Zhang J, and He J. *Macromolecules* 2005;38(20):8272-8277.
248. Fukaya Y, Sugimoto A, and Ohno H. *Biomacromolecules* 2006;7(12):3295-3297.
249. Barthel S and Heinze T. *Green Chemistry* 2006;8(3):301-306.
250. Cao Y, Zhang J, He J, Li H, and Zhang Y. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2010;18(3):515-522.
251. Gericke M, Schluffer K, Liebert T, Heinze T, and Budtova T. *Biomacromolecules* 2009;10(5):1188-1194.
252. Sescousse R, Le KA, Ries ME, and Budtova T. *The Journal of Physical Chemistry B* 2010;114(21):7222-7228.
253. Rudaz C and Budtova T. *Carbohydrate Polymers* 2013;92(2):1966-1971.
254. Wang BC, Jiang GS, Chen X, Wu D, Zhang YM, and Wang HP. *Advanced Materials Research* 2011;332-334:309-312.
255. Xing DY, Peng N, and Chung T-S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010;49(18):8761-8769.
256. Xing DY, Peng N, and Chung T-S. *Journal of Membrane Science* 2011;380(1-2):87-97.
257. Wissbrun KF. *Journal of Rheology (1978-present)* 1981;25(6):619-662.
258. Chung T-S, Qin J-J, Huan A, and Toh K-C. *Journal of Membrane Science* 2002;196(2):251-266.
259. Rudaz C and Budtova T. *Carbohydrate Polymers* 2013;92(2):1966-1971.
260. Ramesh S, Shanti R, and Morris E. *Carbohydrate Polymers* 2012;87(4):2624-2629.
261. Ramesh S, Shanti R, and Morris E. *Cellulose* 2013;20(3):1377-1389.
262. Baskaran R, Selvasekarapandian S, Kuwata N, Kawamura J, and Hattori T. *Solid State Ionics* 2006;177(26-32):2679-2682.
263. Ramesh S, Shanti R, and Morris E. *Carbohydrate Polymers* 2013;91(1):14-21.
264. Uma T, Mahalingam T, and Stimming U. *Materials Chemistry and Physics* 2003;82(2):478-483.
265. Oakes RS, Clifford AA, and Rayner CM. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 2001(9):917-941.
266. Brunner G. *Journal of Food Engineering* 2005;67(1-2):21-33.
267. Tomasko DL, Li H, Liu D, Han X, Wingert MJ, Lee LJ, and Koelling KW. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003;42(25):6431-6456.
268. Kemmere MF. *Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes. Supercritical Carbon Dioxide: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. pp. 1-14.*
269. Kompella UB and Koushik K. *Crit Rev Ther Drug Carrier Syst* 2001;18(2):173-199.
270. Montero GA, Smith CB, Hendrix WA, and Butcher DL. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000;39(12):4806-4812.
271. DeSimone JM, Maury EE, Menciloglu YZ, McClain JB, Romack TJ, and Combes JR. *Science* 1994;265(5170):356-359.
272. Kendall JL, Canelas DA, Young JL, and DeSimone JM. *Chemical Reviews* 1999;99(2-3):543-563.

273. Sihvonen M, Järvenpää E, Hietaniemi V, and Huopalahti R. *Trends in Food Science & Technology* 1999;10(6–7):217-222.
274. Laintz KE, Dale Sivils L, and Dale Spall W. 2 - Solubility in Supercritical Fluid Cleaning. In: McHardy J and Sawan SP, editors. *Supercritical Fluid Cleaning*. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998. pp. 22-37.
275. Ito T, Otani Y, and Inomata H. *Separation and Purification Technology* 2004;40(1):41-46.
276. Depta A, Giese T, Johannsen M, and Brunner G. *Journal of Chromatography A* 1999;865(1–2):175-186.
277. Nalawade SP, Picchioni F, and Janssen LPBM. *Progress in Polymer Science* 2006;31(1):19-43.
278. Beckman EJ. *The Journal of Supercritical Fluids* 2004;28(2–3):121-191.
279. Weibel GL and Ober CK. *Microelectronic Engineering* 2003;65(1–2):145-152.
280. Hyatt JA. *The Journal of Organic Chemistry* 1984;49(26):5097-5101.
281. Eckert CA, Knutson BL, and Debenedetti PG. *Nature* 1996;383(6598):313-318.
282. Leitner W. Reactions in Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂). In: Knochel P, editor. *Modern Solvents in Organic Synthesis*, vol. 206: Springer Berlin Heidelberg, 1999. pp. 107-132.
283. Fleming OS and Kazarian SG. *Polymer Processing with Supercritical Fluids. Supercritical Carbon Dioxide: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2006. pp. 205-238.
284. Zhang X, Han B, Hou Z, Zhang J, Liu Z, Jiang T, He J, and Li H. *Chemistry – A European Journal* 2002;8(22):5107-5111.
285. Cooper AI. *Journal of Materials Chemistry* 2000;10(2):207-234.
286. Shieh Y-T and Liu K-H. *The Journal of Supercritical Fluids* 2003;25(3):261-268.
287. Kazarian SG, Vincent MF, Bright FV, Liotta CL, and Eckert CA. *Journal of the American Chemical Society* 1996;118(7):1729-1736.
288. Mawson S, Johnston KP, Combes JR, and DeSimone JM. *Macromolecules* 1995;28(9):3182-3191.
289. Nelson MR and Borkman RF. *The Journal of Physical Chemistry A* 1998;102(40):7860-7863.
290. Pilato LA, Litz LM, Hargitay B, Osborne RC, Farnham AG, Kawakami JH, Fritze PE, and McGrath JE. *American Chemical Society* 1975;16(2):41-46.
291. Blatchford MA, Raveendran P, and Wallen SL. *The Journal of Physical Chemistry A* 2003;107(48):10311-10323.
292. Shieh Y-T and Lin Y-G. *Polymer* 2002;43(6):1849-1856.
293. Shah VM, Hardy BJ, and Stern SA. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1986;24(9):2033-2047.
294. Tuminello WH, Dee GT, and McHugh MA. *Macromolecules* 1995;28(5):1506-1510.
295. Martinache JD, Royer JR, Siripurapu S, Hénon FE, Genzer J, Khan SA, and Carbonell RG. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001;40(23):5570-5577.
296. Fried JR and Li W. *Journal of Applied Polymer Science* 1990;41(5-6):1123-1131.
297. Kazarian SG, Brantley NH, West BL, Vincent MF, and Eckert CA. *Applied Spectroscopy* 1997;51(4):491-494.
298. Brantley NH, Kazarian SG, and Eckert CA. *Journal of Applied Polymer Science* 2000;77(4):764-775.
299. Kazarian SG and Chan KLA. *Macromolecules* 2003;37(2):579-584.
300. Briscoe BJ and Kelly CT. *Polymer* 1995;36(16):3099-3102.
301. Kazarian SG, Vincent MF, and Eckert CA. *Review of Scientific Instruments* 1996;67(4):1586-1589.
302. Chang S-H, Park S-C, and Shim J-J. *The Journal of Supercritical Fluids* 1998;13(1–3):113-119.

303. Sato Y, Yurugi M, Fujiwara K, Takishima S, and Masuoka H. *Fluid Phase Equilibria* 1996;125(1–2):129-138.
304. Shine A. *Polymers and Supercritical Fluids*. In: Mark J, editor. *Physical Properties of Polymers Handbook*: Springer New York, 2007. pp. 319-338.
305. Areerat S, Funami E, Hayata Y, Nakagawa D, and Ohshima M. *Polymer Engineering & Science* 2004;44(10):1915-1924.
306. Elkovitch MD, Tomasko DL, and Lee LJ. *Polymer Engineering & Science* 1999;39(10):2075-2084.
307. Liu D and Tomasko DL. *The Journal of Supercritical Fluids* 2007;39(3):416-425.
308. Duarte ARC, Martins C, Coimbra P, Gil MHM, de Sousa HC, and Duarte CMM. *The Journal of Supercritical Fluids* 2006;38(3):392-398.
309. Pasquali I, Andanson J-M, Kazarian SG, and Bettini R. *The Journal of Supercritical Fluids* 2008;45(3):384-390.
310. Wiesmet V, Weidner E, Behme S, Sadowski G, and Arlt W. *The Journal of Supercritical Fluids* 2000;17(1):1-12.
311. Flichy NMB, Kazarian SG, Lawrence CJ, and Briscoe BJ. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001;106(4):754-759.
312. Royer JR, DeSimone JM, and Khan SA. *Macromolecules* 1999;32(26):8965-8973.
313. Li G, Li H, Turng LS, Gong S, and Zhang C. *Fluid Phase Equilibria* 2006;246(1–2):158-166.
314. Sato Y, Takikawa T, Takishima S, and Masuoka H. *The Journal of Supercritical Fluids* 2001;19(2):187-198.
315. Royer JR, Gay YJ, Desimone JM, and Khan SA. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2000;38(23):3168-3180.
316. Royer JR, DeSimone JM, and Khan SA. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2001;39(23):3055-3066.
317. Kasturirangan A, Koh CA, and Teja AS. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010;50(1):158-162.
318. Horn NR and Paul DR. *Polymer* 2011;52(24):5587-5594.
319. Blanchard LA and Brennecke JF. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000;40(1):287-292.
320. Blanchard LA, Gu Z, and Brennecke JF. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001;105(12):2437-2444.
321. Aki SNVK, Mellein BR, Saurer EM, and Brennecke JF. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004;108(52):20355-20365.
322. Kazarian SG, Sakellarios N, and Gordon CM. *Chemical Communications* 2002(12):1314-1315.
323. Liu Z, Wu W, Han B, Dong Z, Zhao G, Wang J, Jiang T, and Yang G. *Chemistry – A European Journal* 2003;9(16):3897-3903.
324. Wu W, Zhang J, Han B, Chen J, Liu Z, Jiang T, He J, and Li W. *Chemical Communications* 2003(12):1412-1413.
325. Pouplin M, Redl A, and Gontard N. *J Agric Food Chem* 1999;47(2):538-543.

CHAPITRE 2 :
**Etude de la plastification de l'amidon par
les liquides ioniques**

RESUME

Notre **étude bibliographique** a montré que l'amidon présente une structure compacte et qu'il est amené à subir des modifications physiques ou chimiques préalables avant utilisation. L'une de ces transformations est sa thermodéstructuration par un agent **déstructurant et plastifiant** afin d'obtenir de l'amidon thermoplastique (TPS). Il a été montré également que certains liquides ioniques présentent la capacité de destruction du réseau inter et intramoléculaire de l'amidon en formant des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles.

L'objectif de cette première partie est d'étudier les interactions entre les différents composés du système ternaire amidon-liquide ionique et eau. Pour cela, on a réalisé la déstructuration et la plastification d'un amidon de maïs par différents liquides ioniques, **par un procédé de mise en œuvre en voie fondue**. Trois liquides ioniques ont été choisis avec comme objectifs de tester et de comparer leurs efficacités sur la **plastification et leurs effets sur la reprise d'humidité** de l'amidon thermoplastique obtenu.

On s'est plus particulièrement attaché à étudier l'effet du type, de la quantité du liquide ionique et de l'humidité relative sur la déstructuration, les transitions thermomécaniques, la cristallinité, et la prise d'eau de l'amidon plastifié. A chaque fois nous avons comparé les résultats à ceux obtenus avec le glycérol, agent classiquement utilisé.

Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch

Amine Bendaoud ^a, Yvan Chalamet ^{a*}

^a Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France;

CNRS, UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Etienne,
France;

* Corresponding author :

Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France.

E-mail: yvan.chalamet@univ-st-etienne.fr

Tel number : (+33) 4 77 48 15 98

Fax number : (+33) 4 77 48 51 26

1. Introduction

The thermoplastic starch is obtained by destructurezation of the semi-crystalline structure of native starch (Averous, 2004; Liu, Xie, Yu, Chen & Li, 2009). Several low molar mass plasticizers were used such as glycerol, glucose, fructose or urea to obtain biodegradable and modifiable TPS (Lourdin, Bizo, & Colonna, 1997; Wilpiszewska & Szychaj, 2006). However, several shortcomings remain: water sensitivity, quantity of plasticizer (phase separation) and recrystallization during aging (retrogradation) which can cause brittleness and limit their application (Averous & Boquillon, 2004; Dean, Do, & Petinakis, 2008; Sarazin, Li, Orts, & Favis, 2008).

Ionic liquids (ILs) are organic salts with melting points below 100 °C. They consist in most cases of a large organic cation and an organic or inorganic anion. ILs have aroused growing interest in several areas (Seoud, Koschella, Fidale, Dorn, & Heinze, 2007; Tan & MacFarlane, 2010), due to their unique properties including non-flammability, negligible vapor pressure, ionic conduction and electrochemical stability. ILs have become attractive due to their recyclability, regardless of their rather high price (Kubisa, 2004; Singh & Sekhon, 2005). The physicochemical properties of ionic liquids can be finely tuned by the appropriate selection of the cation and/or anion (Dupont, Souza, & Suarez, 2002). ILs are considered a new green chemistry route for their use as a process solvent replacement and a biomass treatment (Gathergood, Garcia, & Scammells, 2004; Rogers & Seddon, 2003). In addition to being environmentally compatible and used as substitutes for organic solvents, ionic liquids have advantages in terms of optimizing the characteristics of products through a careful choice of the combination of the anion and cation, increasing the reaction rate with a better selectivity and achieving higher yields (Holbery & Seddon, 1999).

Important research efforts were made in the use of ILs in chemical processing biomass (Lehmann & Volkert, 2009; Wang & Xie, 2010). It was proved that hydrophilic ILs, especially imidazolium-based such as 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride BMIMCl and 1-allyl-3-methylimidazolium chloride AMIMCl, can act as solvents and dissolve various carbohydrate polymers (starch, chitin, cellulose and

lignin) (Biswas, Shogren, Stevenson, Willett, & Bhowmik, 2006; Swatloski, Spear, Holbrey, & Rogers, 2002; Xie, Shao, & Liu, 2009). The IL interacts with the hydroxyl group of carbohydrates and breaks the hydrogen bonding network (Stevenson, Biswas, Jane, & Inglett, 2007). Most of the published works focus mainly in the dissolution and the homogenous modification of cellulose and lignin or direct wood dissolution (Fort et al., 2007; Laus et al., 2005). The interaction of ionic liquids with starch was much less studied (Qin, Lu, Sun, & Rogers, 2010). In most studies, plasticization is conducted in an aqueous medium and the composition is obtained by casting (Wang, Zhang, Liu, & Han, 2010).

Leroy, Jacquet, Coativy, Reguerre and Lourdin (2012), performed the compatibilization of starch-zein melt-processed blends using an ionic liquid as plasticizer in a micro-compounder. The characterization of the materials indicates that compared to glycerol, the use of BMIMCl leads to lower hygroscopicity, a more efficient plasticization of both starch and zein phases and a compatibilization of starch/zein blends.

Sankri et al. (2010) showed the possibility to use BMIMCl as plasticizers of starch by melt processing. The TPS obtained is less hydrophilic than glycerol-plasticized TPS, and shows better plasticization effect.

Wang, Zhang, et al. (2010) used AMIMCl as a corn starch plasticizer to prepare solid biopolymer electrolytes. They obtained films by casting from aqueous solutions. A higher level electrical conductivity value was obtained in the presence of AMIMCl. They also studied, via FTIR, the hydrogen bonding interaction between starch and the ionic liquid. They showed that the addition of LiCl in cast films increases the interaction between AMIMCl and starch, as well as the electrical conductivity and the water uptake.

Another aspect is the analysis of water binding in the thermoplastic starch (TPS). Water acts as plasticizer and interacts differently depending on the quantity present in the system. The first step is the absorption of water bound via H-bonds to starch (-OH) (Fringant et al., 1996). The second step consists of the formation of water multilayers finally condensed into a liquid phase.

Godbillot, Dole, Joly, Rogé, and Mathlouthi (2006) used the determination of water vapor absorption isotherms for the plasticized starch (casting films) at 20°C with different ratios of glycerol to understand the interactions between water, glycerol and starch. They showed that the effect of plasticizers on water vapor absorption of films depends on glycerol content and on relative humidity (RH) value.

Another study (Ayadi & Dole, 2010) used a stoichiometric interpretation to characterize the water sorption of thermoplastic starch and the influence of cellulose introduction in the formulation to establish the relation between phase diagrams of starch/water/glycerol/cellulose systems.

The saturation of starch with glycerol is a function of the water activity. Godbillot et al., 2006, showed that the maximum quantity of glycerol bound to the starch is 23%. The author has proposed a chemical interpretation of this value, which corresponds to a ratio of 1:2 glycerol /AGU. The saturation point depends on several factors including the origin of the starch used, the type of water conditioning and the plasticizer used (Yu, Wang, Wu, & Zhu, 2008).

The goal of this study is to investigate the influence of the kind and concentration of ionic liquid and phase diagrams of water sorption isotherms and understand the interactions between starch, ionic liquid and water and their influence on the intrinsic property of thermoplastic starch (TPS) (W% water retention, structures and thermo-mechanical characteristics).

2. Experimental

2.1. Materials

Maize starch was purchased from Roquette Frères (Lestrem, France) (containing 40% of amylose). The initial moisture content was 9.4 %. Glycerol (Aldrich) and ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride BMIMCl (Aldrich), 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate EMIMAC (Intershim, France) and 1-allyl-3-methylimidazolium chloride AMIMCl (synthesis in the lab) were used as plasticizer without further purification.

The synthesis procedure of AMIMCl was performed according to the method of Ren (2003). In a reactor, 1-methylimidazolium was added to allyl chloride with a 1:1.2 molar ratio under argon gas atmosphere. The mixture was stirred with reflux at 70°C for about 6 h. After removing the residual allyl chloride in a rotavap, the resulting liquid was washed for a long time, with an excess amount of ether to eliminate the residual 1-methylimidazole. The final step was the drying in vacuum drier at 80°C for 72 h to eliminate the residual ether.

The physical-chemical properties (density = 1.19, refractive index (RI)= 1.54 and pH = 8.80), FTIR and H NMR spectra of the AMIMCl were obtained by using respectively a spectrometer (Nicolet Nexus 470) and a Bruker DRX250 spectrometer operating at 250 MHz also showing in the end the characteristics of AMIMCl.

Formulas of AMIMCl, EMIMAC and BMIMCl are presented in **Fig. 1**.

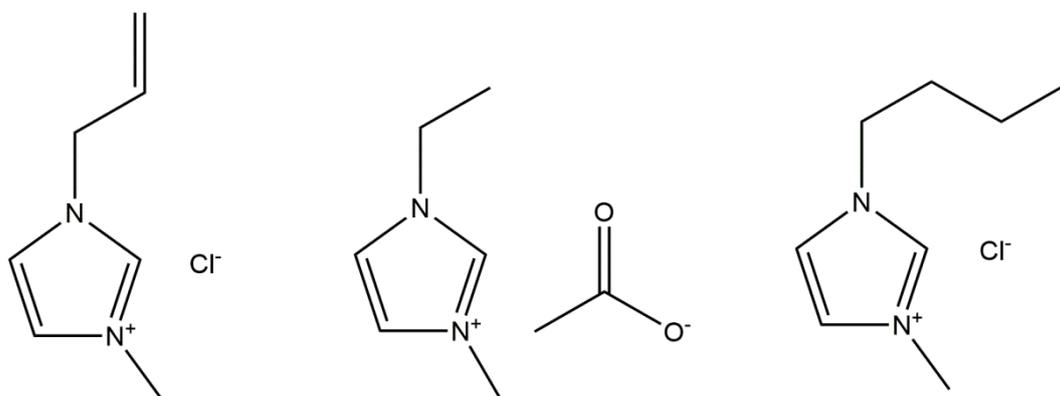


Fig.1. Formulas of AMIMCl, EMIMAC and BMIMCl.

The notations ST (starch), BM (BMIMCl), EM (EMIMAC), AM (AMIMCl), GL (glycerol) and the proportion by weight of the plasticizer (w/w %) were adopted to distinguish the different formulations. For example: ST-AM-20 means a sample prepared with dispersed AMIMCl 20 w/w % in starch.

2.2. Thermoplastic starch processing

Thermoplasticization of starch by the various plasticizers was carried out in the micro-compounder allowing the preparation of batches of samples of a few grams (<7g). The Minilab micro-compounder (Thermo Haake) is a device with a conical screw system with a recirculation channel. The advantage of this device is that it can be used as a mixer and simulates the execution of a co-rotating extruder with small quantities of materials.

Starch (9.4%, w/w, initial water) and plasticizers (glycerol or IL) were premixed manually. Various compositions were investigated, three were retained: 20, 30 and 40% (w/w) of plasticizers (additional formulations were prepared for water sorption isotherms experiment). The premixed formulations were introduced into the micro-compounder at 150 °C with a rotation speed set at 150 rpm. The introduction of products into the micro-compounder was done in several steps: this filling operation took about 1min30. The mixture (closed loop) was thermo-mechanically processed for 3 min for all samples, then the thermoplastic starch was extruded through the exit die. Behavior in the melt was followed by recording the torque signal in the recirculation channel of the device.

After melt mixing, the samples were heat-pressed at 140-150 °C for 5 min at 200 bars. The samples obtained had the following characteristics: 30 mm x 10 mm x 2 mm for dumbbells. Before characterization, all samples were stored in climatic and temperature test chamber (Froilabo – Firlabo) under a controlled relative humidity of 35%, 60% and 80% RH at 30 °C.

The water absorption of the samples was measured until stable. Two experiments were conducted. In the first one, samples were conditioned under fixed conditions. No more variations were observed after 3 days. The second study aimed to establish

the different kinetic curves of different samples so that all samples would have the same amount of water absorbed.

2.3. Characterization

2.3.1. Water absorption

These experiments were conducted on samples obtained from various extruded products. Before measurement of water absorption, all samples were dried at 70 °C until a constant mass was obtained.

The samples were conditioned under controlled humidity in climatic and temperature test chamber (Froilabo – Firlabo) (30 °C -35% RH, 60% RH and 80% RH). The amount of water absorbed by the various samples was determined by weighing them regularly until a constant mass was reached. The water uptake (W.U.) was determined by the following relation (**Eq. (1)**):

$$\text{W.U.(\%)} = (M_t - M_0) / (M_0) * 100 \quad \text{(1)}$$

Where M_t is the weight at t time and M_0 is the initial weight.

2.3.2. X-ray diffraction (XRD)

The crystal structures of the starch powder treated with different plasticizers were studied using an XRD analyzer (Bruker Advance D8) set at 43 kV and 35 mA. Wide-angle X-ray intensities were collected for 2θ , ranging from 4.5° to 50°. Traces were obtained using a Cu K α radiation detector with a scanning rate of 3 °C/min.

The degree of crystallinity of samples was quantitatively estimated following the equation of Wang, Gao, Jia, Wei, & Xiao (2006), as the ratio of crystalline area to the total area under the diffraction peaks.

2.3.3. Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry was performed with a TA-Q10 calorimeter calibrated with indium to characterize the glass transition of TPS. A hermetic empty pan was used as a reference. Samples cut from the plates which were previously conditioned under controlled relative humidity were weighed (10mg) and put in sealed capsules. Measurements were carried out from -100°C to 100°C, at a heating rate of

10°C/min. The glass transition temperatures were determined from the reheating thermograms as the mid-point of the transition.

Furthermore, BMIMCl-water mixtures were prepared (pure BMIMCl, 80 and 90% of BMIMCl). Every formulation (10 mg) is put in sealed capsules and measurements were carried out from -120 °C to 20 °C, at a heating rate of 10 °C/min.

2.3.4. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

The dumbbell samples (30 mm x 10 mm x 2 mm) were conditioned at 35% RH, 30 °C for 3 days until no significant additional change of weight was observed. These tests were conducted with a DMTA Rheometrics scientific strain control at 1 Hz with a deformation amplitude of 0.8%. This value is in the range of linear viscoelasticity. The heating rate was 3°C/min from -100 °C to 100 °C.

3. Results and discussion

3.1. Starch plasticization by extrusion processing

Sample identification	Characteristic of pre-mix	Visual and handling characteristics of pressed samples	Torque (Nm)
ST-BM-20	Un-premixed -in powder form	Transparent and fragile	2.62
ST-BM-30	Homogenous mass	Intermediate	0.51
ST-BM-40	Homogenous mass	Transparent and flexible	< 0.10
ST-EM-20	Un-premixed -in powder form	Transparent and fragile	2.75
ST-EM-30	Homogenous mass	Intermediate	0.89
ST-EM-40	Homogenous mass	Transparent and flexible	< 0.10
ST-AM-20	Un-premixed -in powder form	Transparent and fragile	1.88
ST-AM-30	Homogenous mass	Intermediate	0.66
ST-AM-40	Homogenous mass	Transparent and flexible	< 0.10
ST-GL-20	Un-premixed -in powder form	Not transparent	2.40
ST-GL-30	Un-premixed -in powder form	Not transparent	1.30
ST-GL-40	Un-premixed -in powder form	Not transparent	0.43

Table.1. Composition, appearance and torque signal of the plasticized TPS.

Table 1 presents the evolution of torque depending on the formulation and concentration of the plasticizer used. The torque decreases as the plasticizers concentrations increase and it is linked to the gradual decrease in the viscosity of the formulation due to the lubricants and plasticizers effect (Wang, Yu, et al., 2010; Xie, Halley & Avérous, 2012), especially that of the ionic liquids (Leroy et al., 2012).

In the experiments conditions, all the formulations of starch-plasticizers above 20 wt% were effective in the destruction and plasticization of starch. Moreover, visual observations for these plasticized TPS with ionic liquids, contrary to glycerol (table 1) showed that the extruded and pressed samples (dumbbells) obtained by hot pressing were clear, homogenous and transparent. At 20 wt% of plasticizers (ILs or glycerol), the appearance of the premix was in the form of powder not impregnated, unlike at the other formulations.

For each sample, 2 batches were prepared in order to ensure the reproducibility of the mixing conditions.

3.2. X-ray diffraction of TPS

To study the effect of ILs process in the modification on the crystalline structure of starch, native and transformed starches were examined by powder X-ray diffraction. X-ray diffraction patterns of native starch and plasticized starch with the different plasticizers, conditioned for 1 week, are displayed in **Fig.2**.

Native corn starch (**Fig. 2**) exhibited a typical A-type pattern structure. In the XRD **pattern of native corn starch, a strong reflection (2θ) was found at about 15° and 23° , and a doublet at nearly 2θ of 17° and 18°** (Kuo & Lai, 2007; Puchongkavarin, Bergthaller, Shobsngob, & Varavinit, 2003). However, the intensity of the diffraction peaks was reduced significantly with the increase in the concentration (after 20%) of ionic liquid, which suggests that most of the crystalline structure of the starch was converted into the amorphous shape.

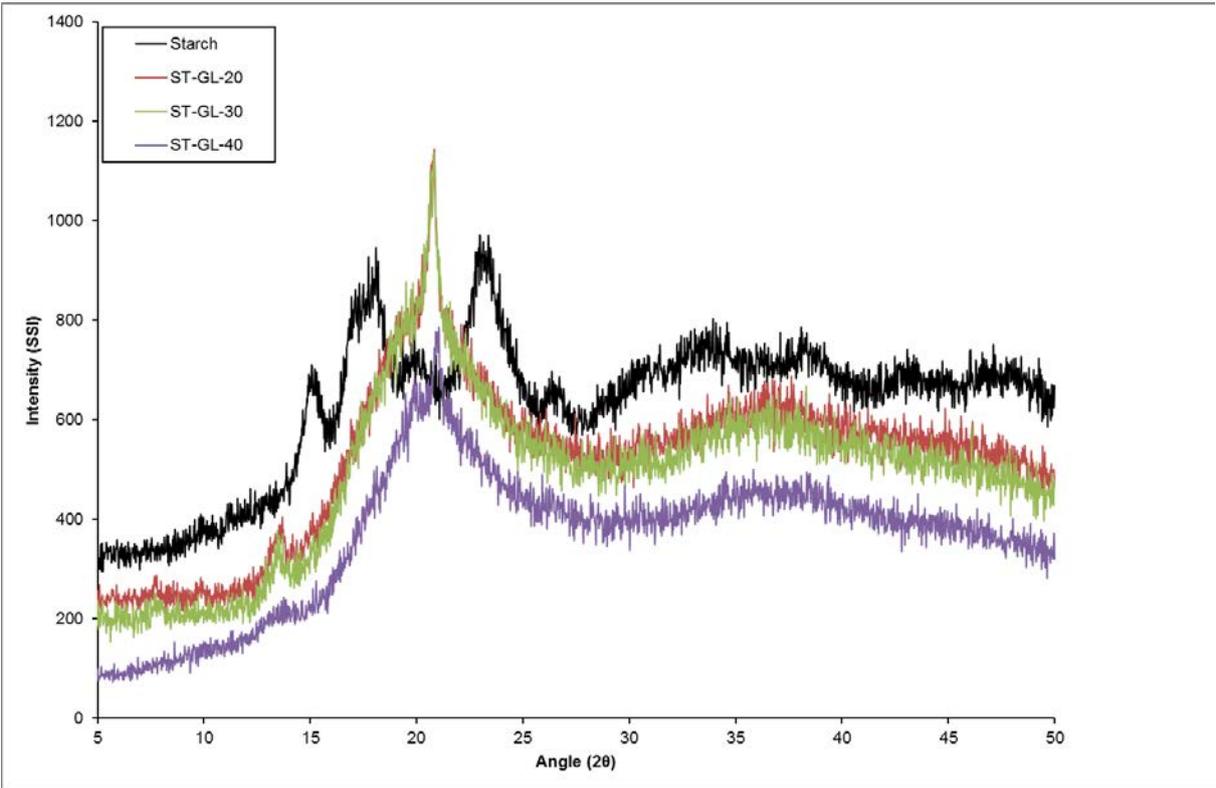
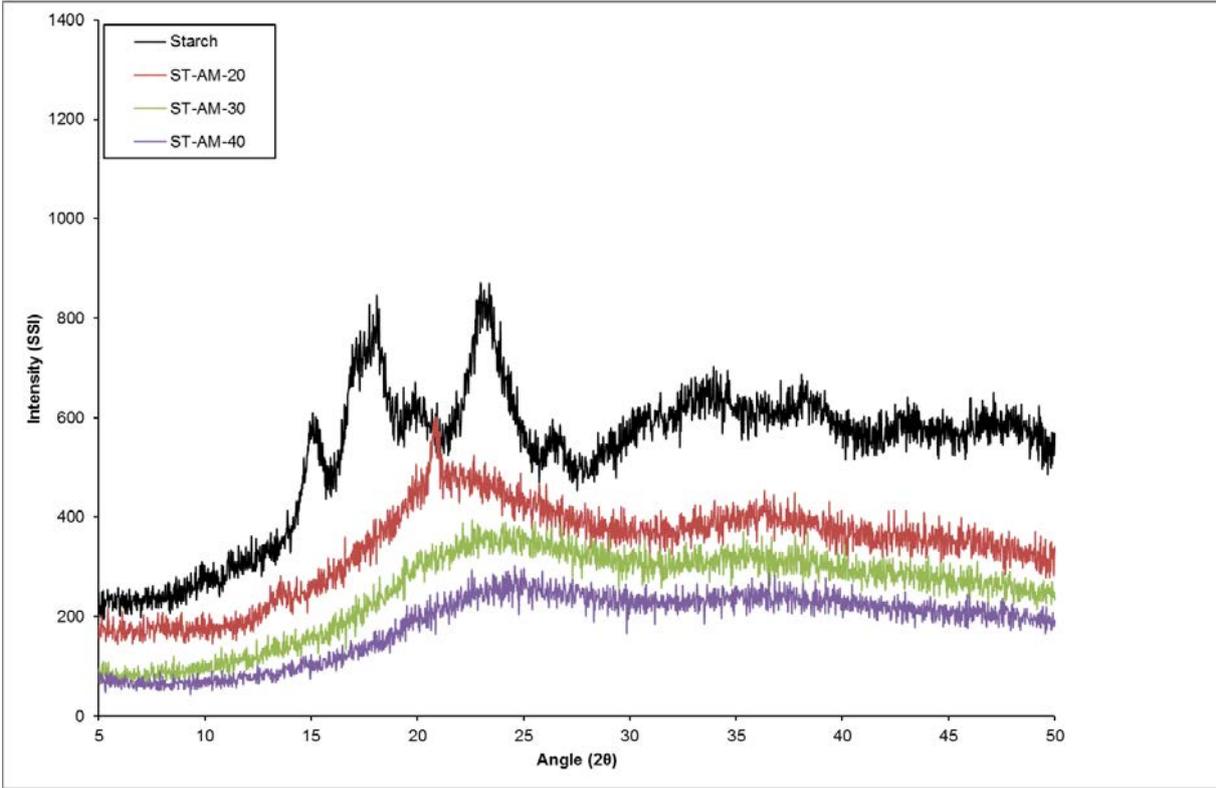


Fig.2. XRD profile of native starch and starch plasticized with AMIMCl and glycerol.

The X-ray diffractograms for formulations at 20 % of ionic liquid and glycerol plasticized starch show VH-type (7.5° , 13° , 19.5° and 22.5°) crystallinity corresponding to the complexation of amylose with residual lipid and plasticizers.

Table 2 regroups the % of crystallinity of the different samples. It decreases with the increase in the concentration of the plasticizer. The loss in crystallinity of native starch could be attributed to the fact that IL weakened the inter- and intra-molecular hydrogen bonds. However, and according to **table 2**, the effect of AMIMCl was more notable than other plasticizers on the destruction of the crystalline structure of starch.

Sample	Crystallinity (%)
Starch	12.5
ST-BM-20	4.5
ST-BM-30	2
ST-BM-40	Amorphous
ST-EM-20	5
ST-EM-30	Amorphous
ST-EM-40	Amorphous
ST-AM-20	2.7
ST-AM-30	Amorphous
ST-AM-40	Amorphous
ST-GL-20	7
ST-GL-30	6.9
ST-GL-40	4.8

Table.2. The % of remained crystallinity of the different formulations.

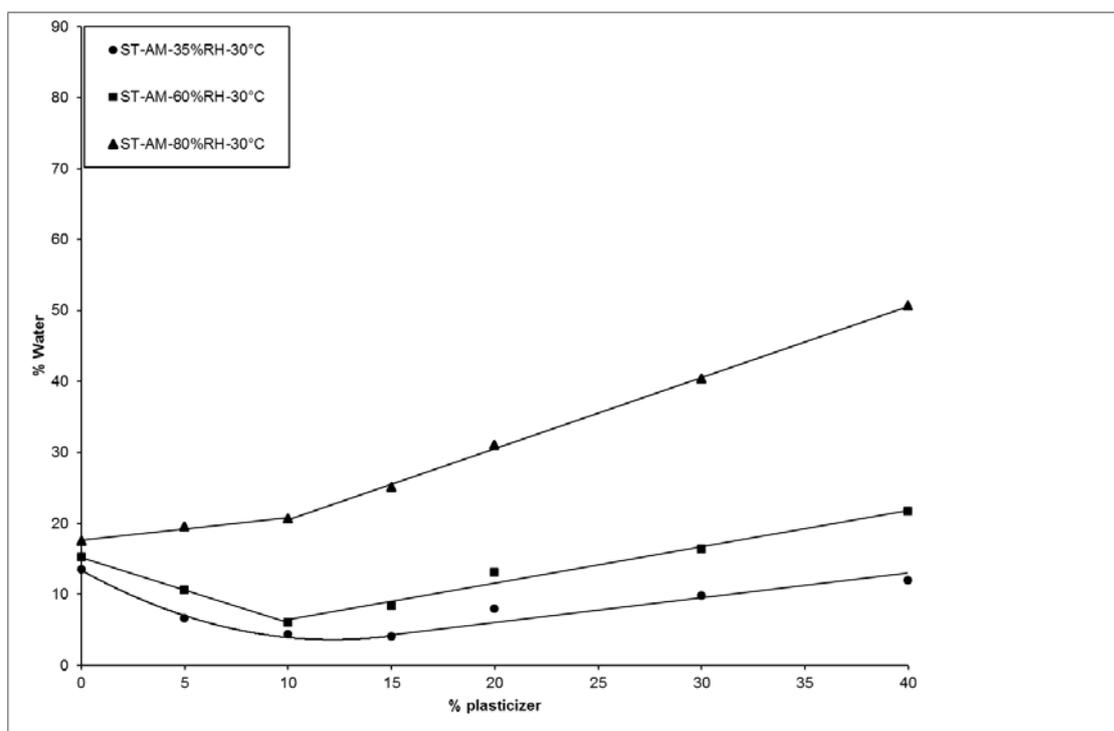
The destruction of the semi-crystalline starch structure allowing the reagent to have a better access to the starch hydroxyl groups for homogeneous chemical modification process and the retrogradation for the sample process with ILs were not observed.

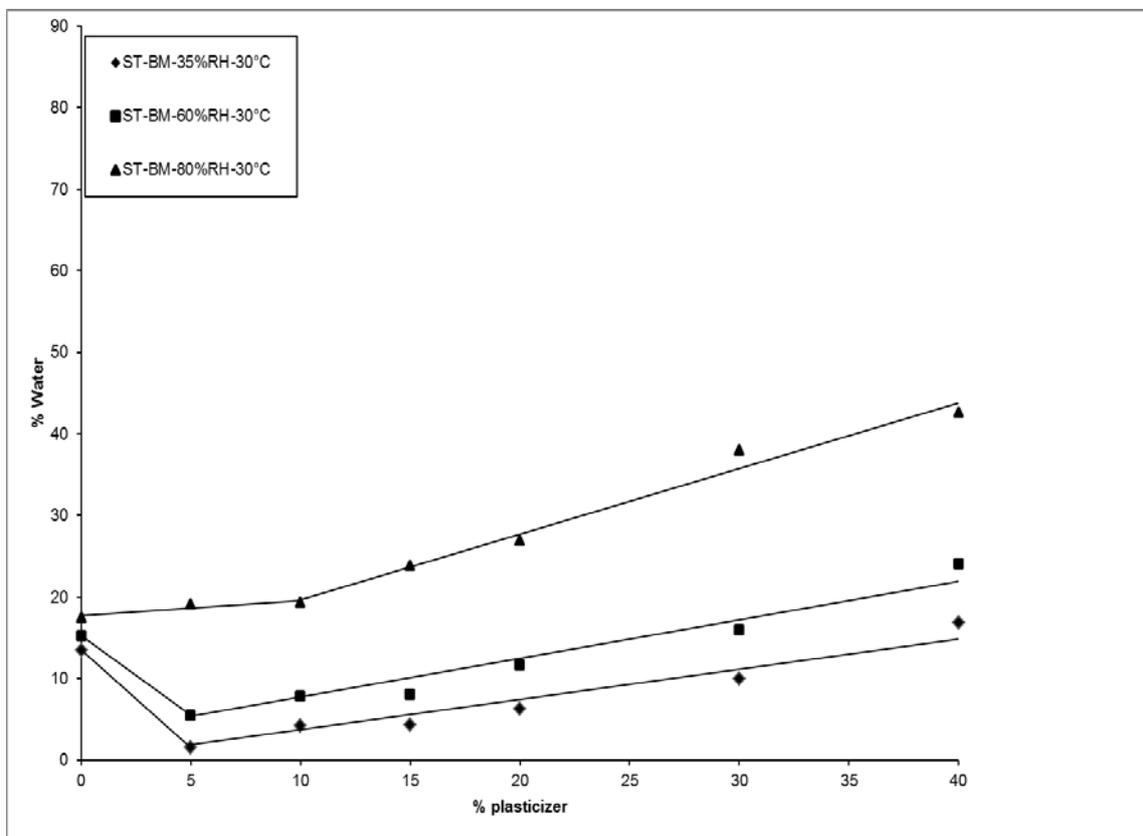
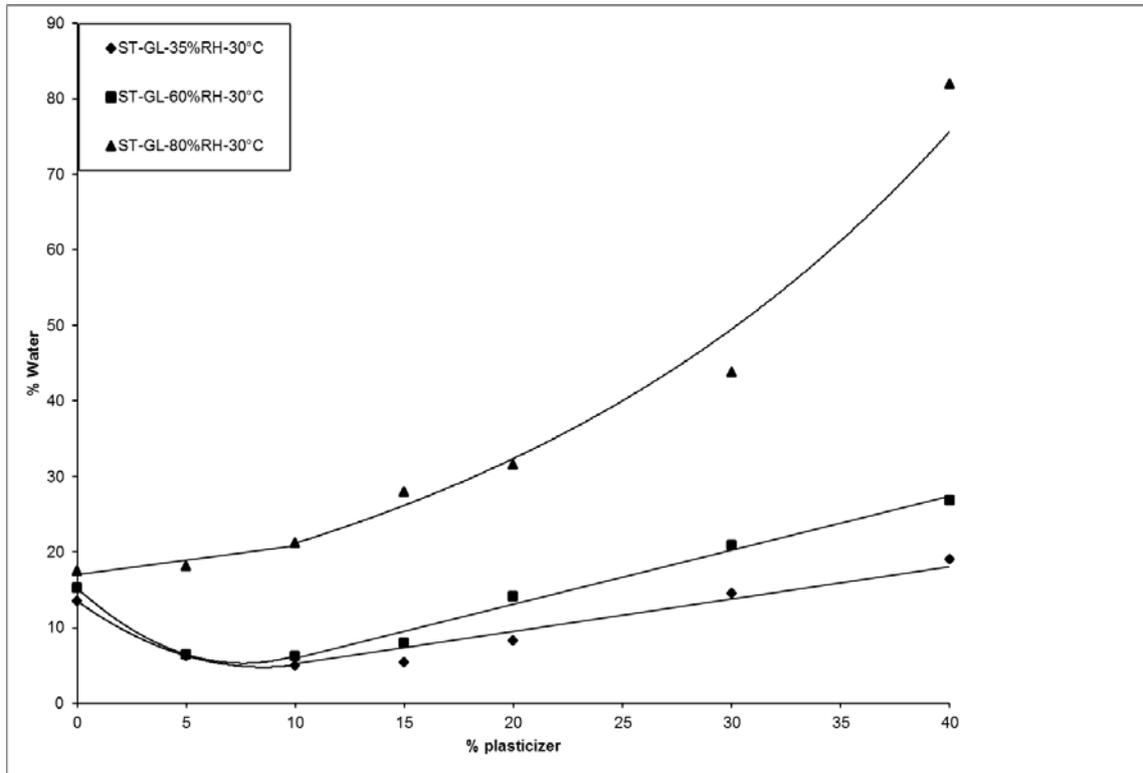
3.3. Water absorption

A water vapor sorption isotherm leads to control the level of hydration of the plasticized polysaccharide samples. The water contents of the samples equilibrated at 35, 60 and 80 % RH at 30 °C are studied. ST-AM and ST-BM formulations have the lowest trend in terms of water absorption, which means limited disposition for water. A graphic representation of the water absorption by starch samples which takes into account the ratio of plasticizer is reported in **Fig. 3**.

At low and constant RH (for example: ST-AM, 35% RH, 30 °C), an increase in the plasticizer ratio was found to display a two-step behavior: below a certain value of plasticizer, there is a decrease in water absorption as a function of plasticizer concentration, and above this value, water absorption increases (Godbillot et al., 2006; Lourdin et al, 1997; Shogren, Swanson, & Thompson, 1992).

The explanation for these two regions involves specific binding of the plasticizer in the first step and phase separation in the second step. The concentration (critical concentration) between the two steps corresponds to the saturation of starch-binding sites, which is a combination of H-bonding of starch with plasticizers on the one hand and with water on the other.





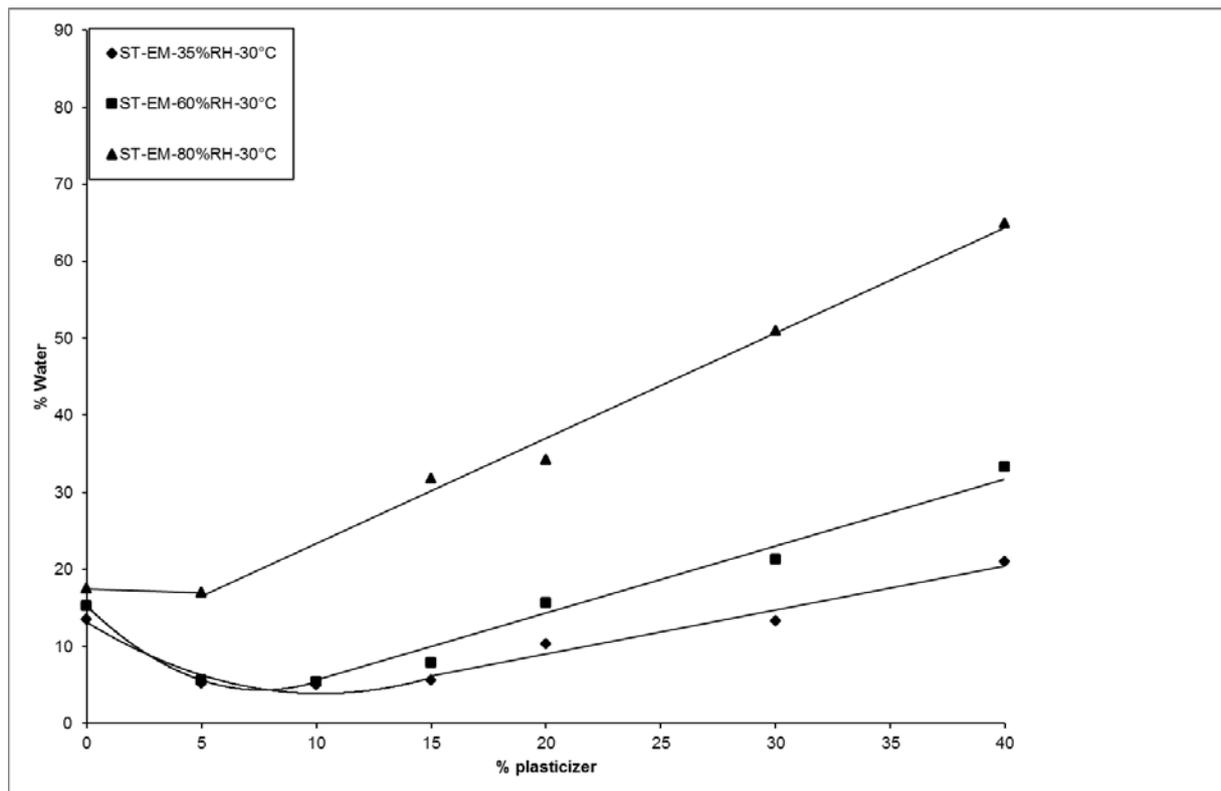


Fig.3. Water uptake of plasticized starch conditioned at 35, 60 and at 80% RH, 30°C.

An increase in the % RH (from 35 % to 60 % RH), for the formulation ST-AM for example, decreases the critical concentration, which means that a smaller amount of plasticizer contributes to the saturation of the primary sites of the starch. This decrease in the critical concentration is explained by containing a higher amount of water. And at 80 % RH, the critical concentration is exceeded.

Many studies reported by different authors (Godbillot et al., 2006; Myllärinen, Partanen, Seppala, & Forssell, 2002) mention the presence of a minimum of plasticizer content in the plasticized starch sample. It is reported at around 20% for glycerol samples, but this value depends on the % RH, plasticizers and starch origin.

In **Fig. 4**, a phase diagram is associated to the curve evolution of the amount of water depending on the concentration of plasticizer and moisture conditioning. The pattern of interaction may be the following: during the first step, adsorption of the plasticizer and water occurs in the primary sites of the starch; the second step is the formation of multilayers; this step will be followed by a phase separation.

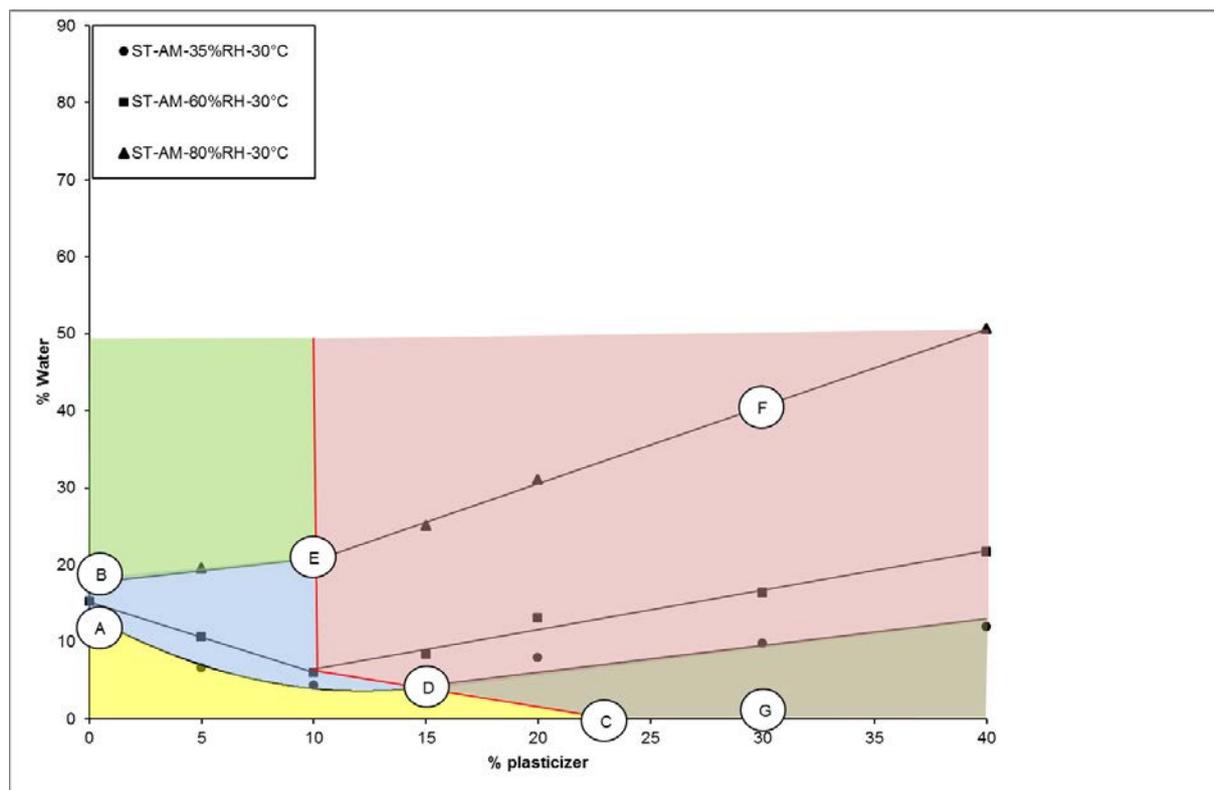


Fig.4. Phase diagram and characteristic points of ST-AM according to the concentration of plasticizer and the amount of water.

Fig. 4 and **scheme 1** also show the characteristic point necessary to understand the binding between starch, plasticizer and water for the formulation ST-AM (Godbillot et al., 2006).

Point A corresponds to a monomolecular layer of starch with water. Water content at this point is 13.55 wt%. The calculated molar ratio is equal to 1.22 (mol H₂O / mol anhydro-glucose).

Point B corresponds to a complete saturation of the starch site (3-OH) with a water uptake of 17.51 wt% which corresponds to a stoichiometric ratio of 1.58 (mol H₂O / mol anhydro-glucose).

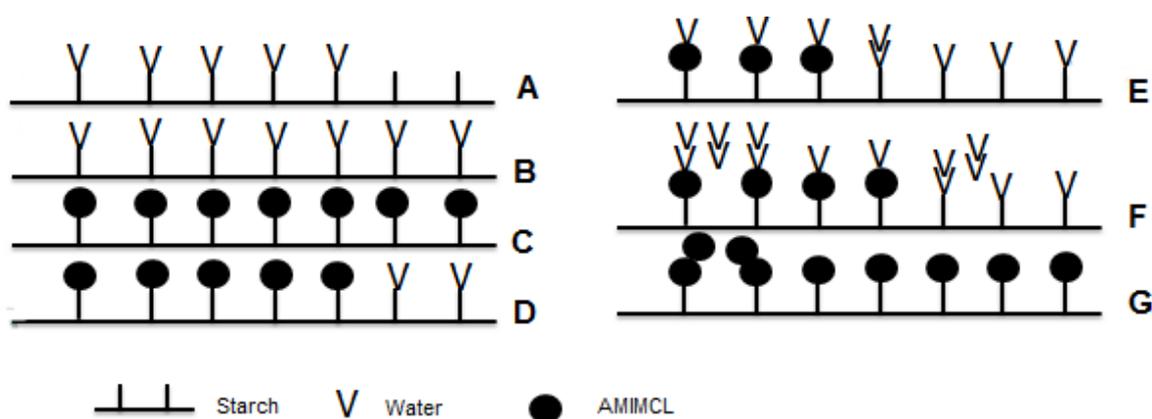
Point C corresponds to a graphical extrapolation at zero water content of the line crossing the minima of hydration curve at the different % RH studied. Water content at this point is 22.5 wt%, which is equivalent to a calculated molar ratio equal of 0.3 (mol AMIMCl / mol anhydro-glucose).

Point D corresponds in this case to the minimum hydration of starch plasticized with 15 wt% AMIMCl at 35% RH. This situation corresponds to the double bonding of AMIMCl and water to starch. This minimum point represents the primary starch site which was occupied by AMIMCl reducing the proportion of absorbed water molecules.

Point E is located on the AMIMCl saturation line. It corresponds to 10 wt% AMIMCl and 80% RH, equivalent to a molar ratio equal 0.12: a molecule of AMIMCl binds to 8 glucoses. At this point, 2 molecules of water bind to a glucose. This situation implies a part of AMIMCl and water binds to the primary hydroxyls of starch and the excess of water implies multi-layer binding. We suppose that AMIMCl are preferred to bind with starch.

Point F corresponds to 30 wt% AMIMCl and 40 wt% water content. At this level, water can be associated by H-bonds either to starch or to AMIMCl (free or multilayered).

Point G corresponds to 30 wt% AMIMCl and 0 wt% water. In this situation, part of AMIMCl binds to the primary hydroxyls of starch and the excess are multi-layer binding.



Scheme.1. The schematic interaction between starch, AMIMCl and water. These different cases are associated to characteristic points in Fig. 4.

3.4. Dynamic mechanical thermal analysis

Two moisture conditioning experiments were conducted on the different samples prepared. The first was a conditioning at 35% RH – 30 °C until the equilibrium was reached.

Fig. 5 shows the temperature dependence of storage modulus (G') and $\tan \delta$ of ST-GL-30 and ST-AM-30. The relaxation temperatures can be taken at the maximum of the respective $\tan \delta$ peaks.

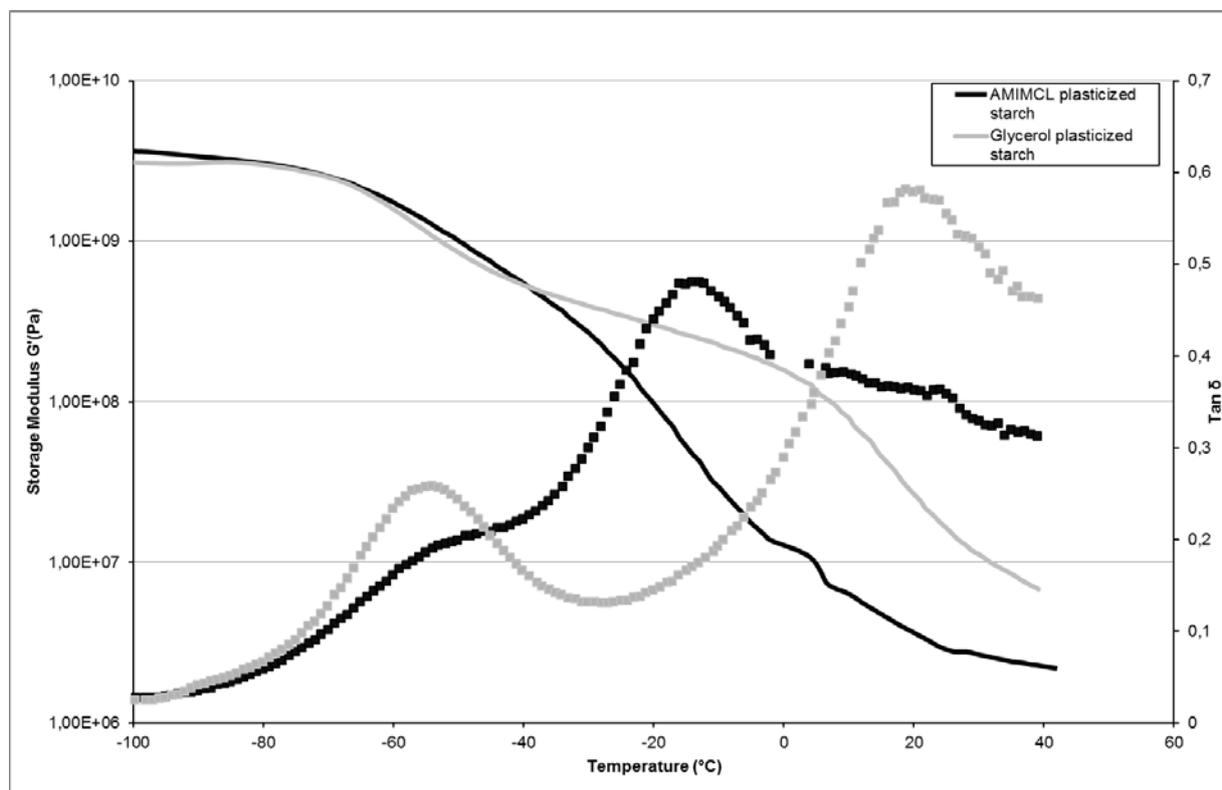


Fig.5. Dynamic mechanical behavior of AMIMCI and Glycerol plasticized starch.

The ST-GL-30 shows two transition peaks at around 18 °C and -57 °C due to the α relaxation (T_α) of starch and the β relaxation (T_β) of glycerol respectively (Curvelo, Carvalho, & Agnelli, 2001 ; Mathew & Dufresne, 2002).

For samples plasticized with AMIMCL, the result shows that the α relaxation is significantly more shifted at lower temperatures. Results of **table 3** show that for a given formulation, the increase in the concentration of IL makes the glass transition

temperature (T_g) of the two phases decrease. The position of the β -relaxation depends on both the nature of plasticizer and water content.

Sample	T_β ($\tan \delta$) plasticizer rich phase	T_α ($\tan \delta$) Starch rich phase	Water content (%)
ST-AM-20	-37	16	7.9
ST-AM-30	-50	-14	9.8
ST-GL-20	-54	55	8.3
ST-GL-30	-57	18	14.5

35% RH - 30 °C

Table.3. Relaxation temperature measured by DMTA respectively with their water content.

The second experiment was carried out at a constant water content ($10 \pm 0,05$ wt% water). **Table 4** summarizes all these results.

This experiment shows as expected (Hulleman, Janssen, & Feil, 1998) that water is a plasticizer which, by weakening the interaction of the molecules of starch, improves the movement of chains of starch (Lourdin et al., 1997). For ST-AM-20, for example, the increase of the water content from 7.9 to 10 wt% shifts the temperatures of the two relaxations toward lower temperatures (-37 °C to -58 °C and 16 °C to 5 °C). We can report regarding the ST-GL and ST-AM formulation **that the β relaxation** (plasticizer-rich phase) was sensitive to the amount of water.

Sample	T_β ($\tan \delta$) plasticizer rich phase	T_α ($\tan \delta$) Starch rich phase
ST-AM-20	-58	5
ST-AM-30	-55	-20
ST-GL-20	-63	23
ST-GL-30	-65	5

Table.4. Relaxation temperature measured by DMTA respectively for all formulations studied with $10 \pm 0,05$ wt% of water.

3.5. Differential scanning calorimetry

The glass transitions of samples plasticized with ionic liquids and glycerol were measured after conditioning in a relative humidity of 35% RH – 30 °C and water equilibration.

Table 5 (a) regroups the T_g of the different mixtures studied. The heat flow shows one broad step, but this does not prevent associating these values to the different phases (Section 3.4) according to the formulation.

The upper transition is due to a rich starch phase corresponding to T_g of TPS, whereas the lower transition is due to a poor starch phase, as reported by many writers for starch-glycerol-water systems (Forssell, Mikkila, Moates, & Parker, 1997). The transition temperatures of samples are shifted to lower temperatures when the ionic liquids or glycerol content increase. Indeed, there is a transition from an upper T_g to a lower T_g.

To determine the influence of plasticizer on the thermal transition determined by DSC, the samples ST-BM and ST-GL were conditioned in order to contain 10±0,05 wt% of water. The results were presented in **table 5 (b)**. These results show that in both cases the T_g is depressed by the addition of plasticizer.

Concerning the effect of water, the T_g of the formulation of ST-BM-20 decreases from 15 °C to -15 °C when the concentration of water increases from 6 to 10 wt% (Bizot, Lebail, Leroux, Davy, Roger, & Buleon, 1997).

Finally, the T_g of BMIMCl-water mixture was also plotted in Fig. 6. The T_g of 50, 60 and 70 %wt of BMIMCl in BMIMCl-water mixture are given in literature Takahiro, Miwa, Takuto, and Seiji (2011).

The slightly elevated glass transition of ST-BM and ST-GL formulation (**Fig. 6**) above the IL-water curve suggested that the polymeric starch materials enhanced the value. Unlike IL-based formulations, one sees that for conditions of fixed water content, the effect of glycerol concentration on the evolution of the glass transition of associated formulations has no effect. In IL-based formulations, interactions are conditioned by the concentration of ILs.

a)

Sample	Tg (°C)	Water content (w/w, %)
ST-BM-20	15	6.3
ST-BM-30	-60	10
ST-BM-40	-87	16.8
ST-EM-20	20	10.4
ST-EM-30	-28	13.4
ST-EM-40	-59	21
ST-AM-20	23	7.9
ST-AM-30	-49	9.8
ST-AM-40	-62	11.9
ST-GL-20	-67	8.3
ST-GL-30	-77	14.5
ST-GL-40	-83	19

b)

Sample	Tg (°C)
ST- BM-20	-15
ST- BM-30	-55
ST- BM-40	-62
ST- GL-20	-73
ST- GL-30	-74
ST- GL-40	-76

10±0,05 wt% of water

Table.5. Glass transition temperature of starch plasticized with varying compositions of ionic liquid and glycerol conditioned at 35 % RH, at 30°C and at a constant water content (10 ± 0,05 wt % water).

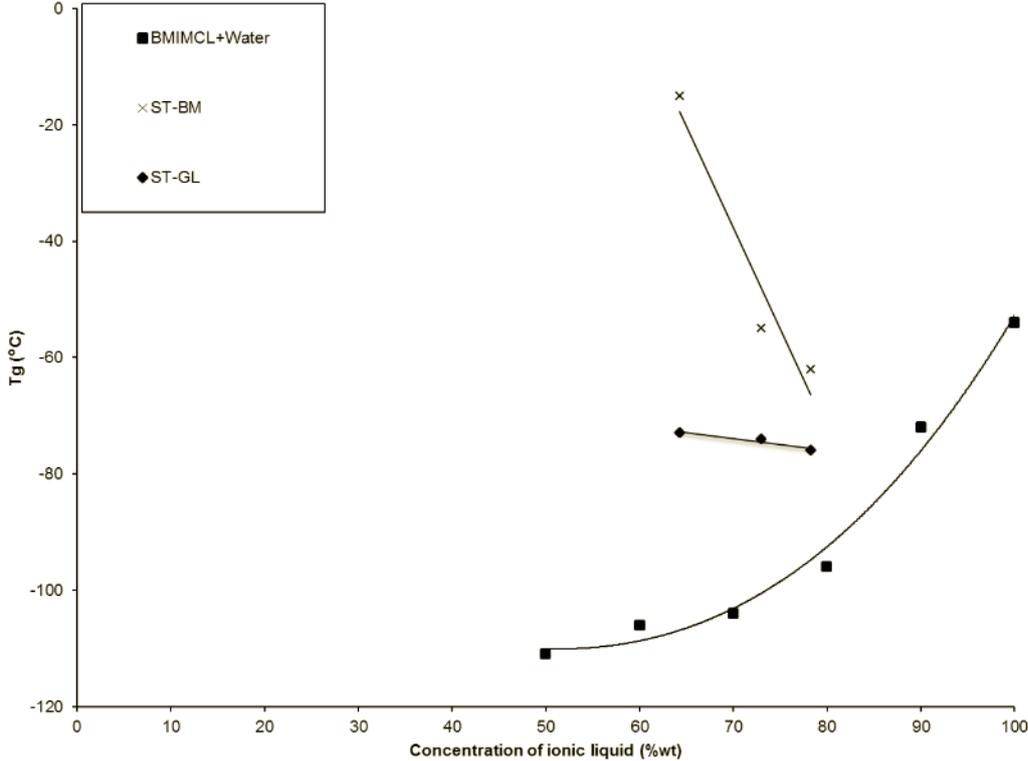


Fig.6. Evolution of the Tg of ionic liquid-water mixture composition and starch samples with $10 \pm 0,05$ % fixed moisture content.

4. Conclusion

The formulation of ionic liquid above 20 wt% allows the production of TPS with efficient destruction and plasticization. Visual observations for these pressed TPS were clear and homogenous.

The interaction between starch-water-plasticizers was discussed by commenting the water absorption for the plasticized starch with different ratios. A phase diagram and a schematic representation are reported and contain some characteristic points which illustrate the interaction between the different components of the study.

AMIMCl and BMIMCl plasticized TPS obtained have the lowest trend in terms of water absorption, which means limited disposition for water compared to glycerol plasticized TPS taken as reference. Despite the low quantity of water uptake of AMIMCl plasticized TPS, AMIMCl acts as a more efficient depressor of glass transition temperature than glycerol (relaxation temperature measured by DMTA (35% RH, 30 °C) are respectively 16 °C and 55 °C for 20% of plasticizers). XRD results obviously showed that the crystalline structure of native starch was damaged with the process by ionic liquid. This process can enhance chemical reagent access to the hydroxyl groups of starch and increase reactivity. The phase diagram proposed in this paper is necessary for future interpretation of mechanical properties as a function of ionic liquid and water content.

Acknowledgements

This work was supported by the French Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche attributing a Ph.D. studies grant to Amine Bendaoud.

5. References

- Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Polymer Reviews*, 44, 231–274.
- Avérous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122.
- Ayadi, F., & Dole, P. (2011). Stoichiometric interpretation of thermoplastic starch water sorption and relation to mechanical behavior. *Carbohydrate Polymers*, 84, 872–880.
- Biswas, A., Shogren, R. L., Stevenson, D. G., Willett, J. L., & Bhowmik, P. K. (2006). Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein. *Carbohydrate Polymers*, 66, 546–550.
- Bizot, H., Leball, P., Leroux, B., Davy, J., Roger, P., & Buleon, A. (1997). Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. *Carbohydrate Polymers*, 32, 33–50.
- Curvelo, A. A. S., Carvalho, A. J. F., & Agnelli, J. A. M. (2001). Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45, 183–188.
- Dean, K. M., Do, M. D., Petinakis, E., & Yu, L. (2008). Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite micro-and nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 1453–1462.
- Dupont, J., Souza, D. E. R. F., & Suarez, P. A. Z. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, 102, 3667–3692.
- Seoud, El., Koschella, O. A., Fidale, A., Dorn, L. C., & Heinze, S. T. (2007). Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. *Biomacromolecules*, 8, 2629–2647.

Forssell, P. M., Mikkilä, J. M., Moates, G. K., & Parker, R. (1997). Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch–glycerol–water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 34, 275–282.

Fort, D. A., Remsing, R. C., Swatloski, R. P., Moyna, P., Moyna, G., & Rogers, R. D. (2007). Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chemistry*, 9, 63–69.

Fringant, C., Desbrieres, J., Milas, M., Rinaudo, M., Joly, C., & Escoubes, M. (1996). Characterisation of sorbed water molecules on neutral and ionic polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 18, 281–286.

Gathergood, N., Garcia, M. T., & Scammells, P. J. (2004). Bio-degradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chemistry*, 6, 166–175.

Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Rogé, B., & Mathlouthi, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, 96, 380–386.

Holbery, J. D., & Seddon, K. R. (1999). Ionic liquids. *Clean Products and Processes*, 1, 223–236.

Hulleman, S. H. D., Janssen, F. H. P., & Feil, H. (1998). The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, 39, 2034–2048.

Kubisa, P. (2004). Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Progress in Polymer Science*, 29, 3–12.

Kuo, W. Y., & Lai, H. M. (2007). Changes of property and morphology of cationic corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 69, 544–553.

Laus, G., Bentivoglio, G., Schottenberger, H., Kahlenberg, V., Kopacka, H., Roder, T., & Sixta, H. (2005). Ionic liquids: Current developments, potential and drawbacks for industrial applications. *Lenzinger Berichte*, 84, 71–85.

Lehmann, A., & Volkert, B. (2009). Investigations on esterification reactions of starches in 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride and resulting substituent distribution. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 369–376.

Leroy, E., Jacquet, P., Coativy, G., Reguerre, A., & Lourdin, L. D. (2012). Compatibilization of starch–zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 89, 955–963.

Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34, 1348–1368.

Lourdin, D., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). **“Antiplasticization”** in starch-glycerol films? *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 1047–1053.

Mathew, A. P., & Dufresne, A. (2002). Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, 3, 609–617.

Myllärinen, P., Partanen, R., Seppala, J., & Forssell, P. (2002). Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 50, 355–361.

Puchongkavarin, H., Bergthaller, W., Shobsngob, S., & Varavinit, S. (2003). Characterization and utilization of acid-modified rice starches for use in pharmaceutical tablet compression. *Starch/Stärke*, 55, 464–475.

Qin, Y., Lu, X., Sun, N., & Rogers, R. D. (2010). Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers. *Green Chemistry*, 12, 968–971.

Ren, Q. (2003). Research on the solubility property of cellulose in ionic liquid. Dissertation for the Doctoral Degree. Beijing: University of Aeronautics & Astronautics (in Chinese).

Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids—Solvents of the future? *Science*, 302, 792–793.

- Sankri, A., Arhaliass, A., Dez, I., Gaumont, A. C., Grohens, Y., Lourdin, D., Pillin, I., Rolland-Sabaté, A., & Leroy, E. (2010). Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 82, 256–263.
- Sarazin, P., Li, G., Orts, W. J., & Favis, B. D. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, 49, 599–609.
- Shogren, R. L., Swanson, C. L., & Thompson, A. R. (1992). Extrudates of cornstarch with urea and glycols: Structure/mechanical property relations. *Starch*, 44, 335–338.
- Singh, B., & Sekhon, S. S. (2005). Ion conducting behaviour of polymer electrolytes containing ionic liquids. *Chemical Physics Letters*, 414, 34–39.
- Stevenson, D. G., Biswas, A., Jane, J., & Inglett, G. E. (2007). Changes in structure and properties of starch of four botanical sources dispersed in the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 67, 21–31.
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 4974–4975.
- Takahiro, I., Miwa, N., Takuto, K., & Seiji, K. (2011). Acoustic studies of glass transition of ionic liquids for application to cryoprotective agents. *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 32, 187–188.
- Tan, Y. S. S., & MacFarlane, D. R. (2010). Ionic liquids in biomass processing. *Topics in Current Chemistry*, 290, 311–339.
- Wang, J., Yu, L., Xie, F., Chen, L., Li, X., & Liu, H. (2010). Rheological properties and phase transition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios under shear stress. *Starch/Stärke*, 62, 667–675.
- Wang, N., Zhang, X., Liu, H., & Han, N. (2010). Ionically conducting polymers based on ionic liquid-plasticized starch containing lithium chloride. *Polymers & Polymer Composites*, 18, 53–58.

Wang, S., Gao, W., Jia, Wei., & Xiao, P. (2006). Crystallography, morphology, and thermal properties of starches from four different medicinal plants of *Fritillaria* species. *Food Chemistry*, 96, 591–596.

Wang, Y., & Xie, W. (2010). Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 80, 1172–1177.

Wilpiszewska, K., & Szychaj, T. (2006). Heat plasticization of starch by extrusion in the presence of plasticizers. *Polimery*, 51, 327–332.

Xie, F., Halley, P. J., & Avérous, L. (2012). Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 37, 595–623.

Xie, W., Shao, L., & Liu, Y. (2009). Synthesis of starch esters in ionic liquids. *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 218–224.

Yu, J. H., Wang, J. L., Wu, X., & Zhu, P. X. (2008). Effect of glycerol on water vapor sorption and mechanical properties of starch/clay composite films. *Starch/Stärke*, 60, 257–262.

6. Abstract

The purpose of the present work was to investigate the relationship between the glass transition temperature of the materials produced by the melting method and the water content, as well as the nature and concentration of the plasticizer used. Native starch was successfully treated with ionic liquid to obtain thermoplastic starch (TPS). Ionic liquids have shown a better plasticization, and low absorption of water compared to glycerol, which means a better interaction of starch with ionic liquids.

The water binding properties of TPS were studied by commenting the water absorption for the plasticized starch at different % RH and with different ratios of plasticizers. An amount of 22.5 wt% AMIMCl is the maximum that can act as a plasticizer. Above this composition, an increase in the wt% water and wt% AMIMCl induces a phase separation. This value corresponds to a chemical interpretation, which corresponds to a ratio of 1:3 AMIMCl/anhydro-glucose. A schematic representation of the different binding between starch, plasticizer and water has been proposed.

CHAPITRE 3:

Etude de la plastification de l'acétate de cellulose par les liquides ioniques

RESUME

L'acétate de cellulose (CA) est l'une des formes dérivées les plus importantes de la cellulose avec un large intérêt dans de nombreuses applications.

Toutefois, l'acétate de cellulose présente un certain nombre d'inconvénients, notamment une température de mise en œuvre très proche de sa température de décomposition, ce qui rend sa transformation difficile pour de nombreuses applications. Pour trouver une réponse à ces problématiques, l'acétate de cellulose doit être mélangé avec d'autres polymères ou traité avec des agents plastifiants de manière à être utilisé dans des applications thermoplastiques.

Il est montré dans la partie bibliographie que les liquides ioniques à base notamment **d'imidazolium**, pouvaient interagir efficacement sur la cellulose et ses dérivés.

L'objectif de cette deuxième partie est de réaliser la plastification de l'acétate de cellulose par les liquides ioniques en voie fondue. L'étude des interactions des liquides ioniques sur l'acétate de cellulose et leurs influences sur les propriétés structurales, rhéologiques, mécaniques et thermomécaniques du matériau à base d'acétate de cellulose seront abordées.

Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing

Amine Bendaoud^a, Yvan Chalamet^{a*}

^a Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France;

CNRS, UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Etienne,
France;

*Corresponding author:

Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France

E-mail: yvan.chalamet@univ-st-etienne.fr

Tel number : (+33) 4 77 48 15 98

Fax number : (+33) 4 77 48 51 26

1. Introduction

The synthetic polymer industry in modern society offers many benefits but the decrease of natural resources, increasing oil prices and early growth of CO₂ emissions related to the complexity of environmental problems generated a need to move towards green material solutions that fit into a sustainable development policy and low environmental impact.

Cellulose acetate (CA) is one of the most important cellulose derivatives with a wide interest in several applications such as membrane separation, films, coatings, textile and cigarette filters (Ach, 1993). The characteristics that make CA a promising substrate are its renewable source, non-toxicity, low cost and biodegradability (Avérous, Fringant & Moro, 2001; Buchanan, Gardner & Komarek, 1993; Jiang & Hinrichsen, 1997; Wu, Wang, Li, Li & Wang, 2009).

However, cellulose acetate presents several shortcomings: high viscosity, elevated glass transition temperature, high crystallinity and a melt processing temperature which is very close to its decomposition temperature, which makes its functionalization and process difficult for many applications (Miyashita, Suzuki & Nishio, 2002; Zugenmaier, 2004).

To find an answer to these issues, cellulose acetate should be blended with another suitable polymer (Han, Zhang, Shao, Kong & Lv, 2013; Miyashita, Suzuki & Nishio, 2002; Pizzoli, Scandola & Ceccorulli, 1994) or plasticized with an appropriate plasticizer so as to be used in thermoplastic processing applications (Lee & Shiraishi, 2001; Yoshioka, Hagiwara & Shiraishi, 1999).

The main plasticizers used in cellulose-acetate plastics are phthalate plasticizers but several other compounds such as triethyl citrate, glycerol derivatives and phosphate have also been successful used (Fridman & Sorokina, 2006; Mohanty, Wibowo, Misra & Drzal, 2003; Quintana et al., 2013; Schilling et al., 2010).

Many authors have shown that the type and the concentration of plasticizers can play a key role on the thermal and mechanical properties of cellulose acetate (Fridman & Sorokina, 2006; Zepnik, Kabasci, Kopitzky, Radusch & Wodke, 2013).

Ionic liquids (ILs) are organic salts which consist in most cases of a combination of a large organic cation and an organic or inorganic anion. ILs present interesting properties such as negligible vapor pressure, non-flammability, ionic conduction as well as thermal and electrochemical stability (Ning, Xingxiang, Haihui & Benqiao, 2009).

Recently, it was proved that room-temperature ionic liquids, especially imidazolium-based, can interact with cellulose, its derivatives and many other bio-polymers (Bendaoud & Chalamet, 2013; Cao et al., 2009; El Seoud, Koschella, Fidale, Dorn & Heinze, 2007; Mateyawa et al., 2013; Rogers & Seddon, 2003).

The interaction between the ionic liquid and cellulose acetate and the use of an ionic liquid as a safe and novel plasticizer of cellulose acetate involved in the formulation of polymer electrolyte have recently been reported (Jhong, Wong, Wan, Wang & Wei, 2009; Ramesh, Shanti & Morris, 2012, 2013a, 2013b).

Rudaz and Budtova (2013) show that the understanding of the rheological properties are predominant in studying the molecular organization of the polymer in the solvent (cellulose acetate/IL solutions) and in understanding the role of ionic liquids on the cellulose acetate processing.

Another aspect is the study of the molecular structure transition. The relaxation transitions observed in biopolymers, and especially in cellulose acetate, with a correlation between NMR, dielectric and DMTA results can be divided into four main groups, in order of decreasing temperature (Keely, Zhang & McBrierty, 1995; McBrierty, Keely, Coyle, Xu & Vij, 1996; Számel, Klébert, Sajó & Pukánszky, 2008; Zugenmaier, 2004).

The transition associated to the highest temperature, α relaxation (at 472 K), is assigned to glass transition of the main chains of the polymer.

The identification of the other relaxations is more difficult and contradictory due to the number of smaller structural units which can associate to these relaxations. These situations are more complicated with plasticization or chemical modification of CA.

The relaxation β^* (at 323-373 K) is associated to hydrated CA and it is related to the loss of water associated with different groups or the interaction of single repeat units

(Yarsley, Adamson, Flavell & Perkins, 1964). The peak is very weak and its identification is difficult.

The β relaxation (at 235 K) is complex to associate because it is involved in a superposition of different contributions: relaxation of the side groups (polar acetate group) on the one hand and/or local main chain (single monomeric units) on the other hand (Vidéki, Klébert & Pukánszky, 2007).

The γ -relaxation (at 185 K) corresponds to a small peak which can be related to the mobility of the weakly bound water (Zugenmaier, 2004), glass transition of the plasticizers and movement of hydroxyl or hydroxymethyl groups (Backman & Lindberg, 2001).

Both water and plasticizers act as plasticizers (McBrierty, Keely, Coyle, Xu & Vij, 1996), leading to the reduction of the glass transition temperature (T_g) and suppression of the γ -relaxation (Keely, Zhang & McBrierty, 1995).

The most commonly used technique today for the processing of cellulose acetate with ILs is performed by solution casting methods (Jhong, Wong, Wan, Wang & Wei, 2009; Ramesh, Shanti & Morris, 2012, 2013a) and we did not find any literature reporting on the process of cellulose acetate with ILs by extrusion.

In this study, a co-rotating twin-screw extruder was used to do the plasticization of cellulose acetate with imidazolium ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, and conventional phthalate-based plasticizers which can suppress the high degree of crystallinity of CA.

Therefore, the objectives of this study are (1) to replace phthalate plasticizers with an eco-friendly plasticizer, (2) to perform the de-structuration and plasticization of the cellulose acetate (CA) with ionic liquid and (3) to study the interaction of ionic liquid with the cellulose acetate and their influence on thermo-mechanical, structural, rheological and mechanical properties of CA materials.

2. Experimental

2.1. Materials

Cellulose acetate (CA, Mw = 30,000 g/mol, 39.8 wt% of acetyl content), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl, purity $\geq 95\%$) and diethyl phthalate (DEP, purity $\sim 99.5\%$) were obtained from Aldrich.

Formulas of CA, BMIMCl and DEP are presented in **Fig. 1**.

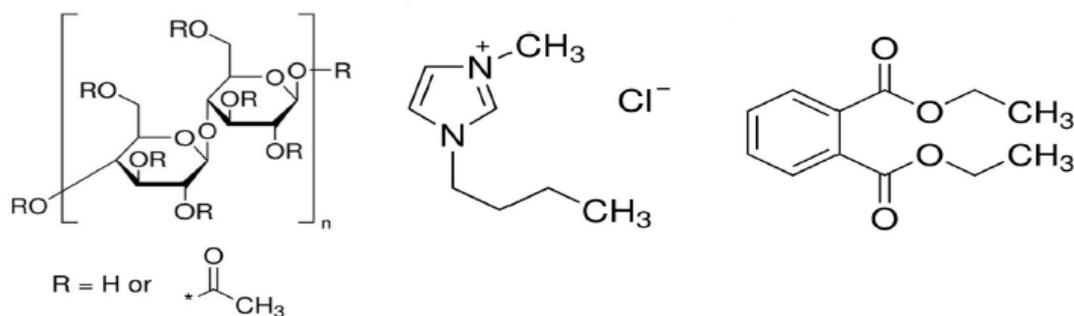


Fig.1. Formulas of CA, BMIMCl and DEP

2.2. Melting process

2.2.1. Micro-compounder

Blends of CA and plasticizers (BMIMCl and DEP) were prepared by melt processing methods. This process was performed in the micro-compounder allowing the preparation of small batches of samples (<7 g).

The Minilab micro-compounder (Thermo Haake) is a device with a conical screw system with a recirculation channel. This device can be used as a mixer and allows the simulation of a co-rotating extruder execution with small quantities of materials.

2.2.2. Materials processing and storage

Cellulose acetate and plasticizers were first premixed manually and then introduced into the micro-compounder at 150 °C with a rotation speed set at 150 rpm. Various compositions were prepared: 20, 30 and 40% (w/w) of plasticizers. In fact, based on our preliminary testing, it is not possible to process CA with less than 20 wt% of plasticizers. For formulations with plasticizers exceeding 40 wt%, the mechanical properties of materials become very low.

The notations CA (cellulose acetate), BM (BMIMCl), DEP (diethyl phthalate) and the proportion by weight of the plasticizer (w/w, %) were adopted to distinguish between the different formulations. For example, CA-BM-20 blends were obtained by mixing BMIMCl 20% (w/w) with cellulose acetate.

The introduction of products into the micro-compounder took about 1 min and the mixture (closed loop) was thermo-mechanically processed for 4 min for all samples. Then the formulation was extruded through the exit die. The melt behavior was characterized by recording the torque signal in the recirculation channel of the device.

After melt processing, the samples were heat-pressed at 150 °C and 200 bars for 10 min and were thermo-molded into dumbbells and disk plates with respectively the following characteristics: 30 mm × 10 mm × 2 mm and 25 mm × 2 mm.

The samples were then stored in a climatic and temperature test chamber (Froilabo - Firlabo) under a controlled relative humidity: 40% RH, 30 °C.

Films of neat CA (without plasticizers) were prepared by solvent casting method. The films were cast by being drawn on Petri dishes 10% solutions (w/w) of CA in acetone solvent. After removal of the solvent, the thickness of the films was approximately **130 μm**.

All the characterizations of samples were made after water uptake equilibrium in the samples. No more variations were observed after 3 days.

2.3. Characterization

2.3.1. X-ray diffraction (XRD)

The crystalline structure of cellulose acetate powder treated with different plasticizers was studied using an XRD analyzer (BrukerAdvance D8) with respectively excitation voltage and current 43 kV and 35 mA (Cu K α radiation). Wide-angle X-ray intensities were recorded from 5° to 50° **in 2 θ with a scanning rate of 3°/min**.

The degree of crystallinity of samples was quantitatively estimated as the ratio of crystalline area to the total area under the diffraction peaks. Data analyses were performed using Fytik software.

2.3.2. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

The sample bars (30 mm × 10 mm × 2 mm) were conditioned at 40% RH and 30 °C for 3 days until no significant additional change of weight was observed.

The experiment was carried out with a DMTA Rheometrics scientific strain control at a frequency of 1 Hz with deformation amplitude of 0.1% to insure experimentation in the linear viscoelasticity region. The heating rate was 3 °C/min from -100 °C to 100 °C.

2.3.3. Rheology analysis

The measurements were performed using a Rheometric Scientific ARES with parallel plate geometry (25 mm). Tests were carried out in the dynamic frequency mode at 170 °C. Strain sweeps were performed to ensure that all data were acquired within linear viscoelastic conditions. The strain amplitude was kept constant at 0.1%.

2.3.4. Climatic tensile properties

The mechanical properties of the different samples which were pressed into films at 150 °C with an average **thickness of 100 µm were determined by a laboratory tensile** machine with a 2 daN cell and in climatic controlled conditions (40% RH-30 °C).

The advantage of this climatic tensile machine is to characterize the mechanical properties in a controlled temperature and humidity environment.

Five conditioned tensile specimens were tested at 10 mm/min. The stress–strain curves allow the determination of the elastic modulus (MPa), the elongation at break (%) and the rupture stress (MPa).

3. Results and discussion

3.1 Cellulose acetate processing

The solubility parameters and the density of the plasticizers and polymer at 25 °C were summarized in **table 1**.

Chemical	Density (g/cm ³)	Mw (g/mol)	Solubility parameter (MPa ^{1/2})				
			δ_d	δ_p	δ_h	δ_{ES}^c	δ_t^d
BMIMCl	1.08	147.70	19.10 ^a	20.70 ^a	20.70 ^a	29.27	34.95
DEP	1.12	222.24	17.60 ^a	9.60 ^a	4.50 ^a	10.60	20.55
CA	1.30	198.00	15.55 ^b	16.30 ^b	12.95 ^b	20.82	25.98

δ_d , dispersive parameter; δ_p , polar parameter; δ_h , hydrogen parameter; δ_{ES} , electrostatic parameter; δ_t , total solubility parameter.

^a Hansen (2012).

^b Xing et al. (2011).

^c The $\delta_{ES} = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5}$.

^d The $\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5}$.

Table.1. Properties of plasticizers and cellulose acetate at 25 °C.

The results show that the total solubility parameter, δ_t , related to BMIMCl, is more away from the value of cellulose acetate than between CA and DEP, a commonly plasticizer of cellulose acetate, which suggest a better interaction of DEP.

However, the greatly electrostatic interactions and hydrogen bonding developed between BMIMCl and CA make up an efficiency plasticization (Xing, Peng & Chung, 2011).

Further, ionic liquid comparatively to DEP has smaller size and higher polarity of [BMIM⁺] and above a critical temperature, ion pair dissociation mechanism can happen (Wu, Zhang, Zhang, He, Ren & Guo, 2004; Zhang, Wu, Zhang & He, 2005). The dissociation of BMIMCl, increase the diffusion rate of ions and intensive interaction with CA can occur.

Cellulose acetate and plasticizers blends were processed by twin-screw extrusion at 150 °C. **Fig. 2** shows a typical curve of the evolution of the torque vs mixing time,

indicating that a mixing time of 240 s was sufficient for the de-structuration and melting process. Longer periods can lead to the degradation of the materials.

The different peaks observed on the torque curve correspond to the successive introductions of the powder premix in the machine.

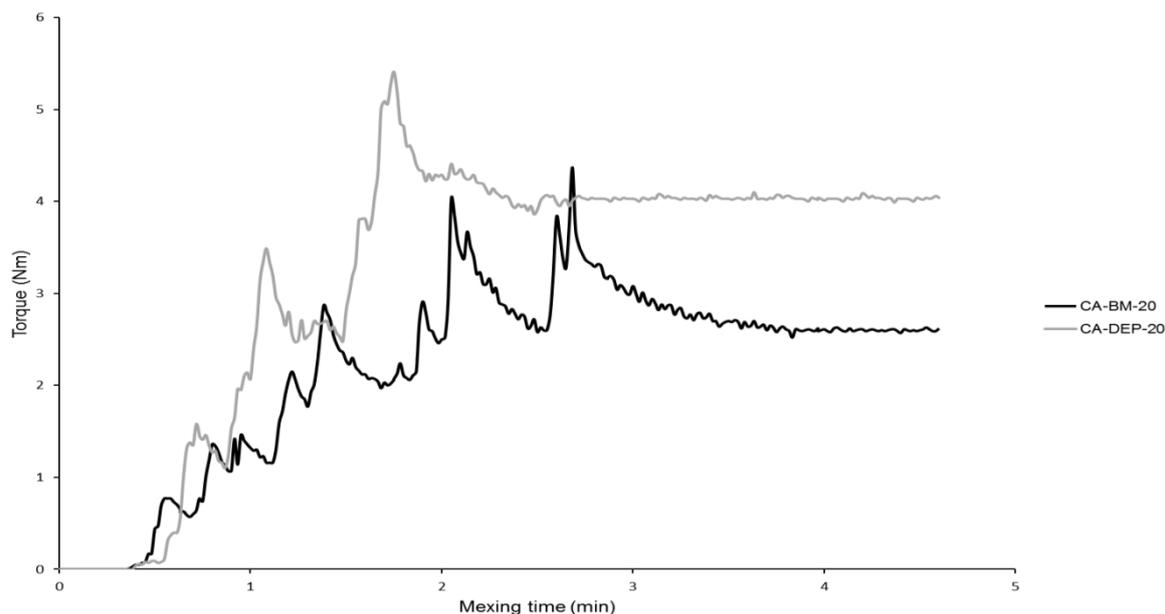


Fig.2. Curve of the torque obtained for plasticized CA.

Table 2 shows the visual observation and the evolution of torque according to the formulation of plasticized CA with ionic liquid and DEP.

Sample identification	Torque (Nm)	Visual and handling characteristics of pressed samples
CA-DEP-20	3.8±0.1	Transparent, clear and fragile
CA-DEP-30	1.1±0.1	Transparent, clear and flexible
CA-DEP-40	0.4±0.1	Transparent, clear and flexible
CA-BM-20	2.6±0.1	Transparent, colored and fragile
CA-BM-30	1.3±0.1	Transparent, colored and flexible
CA-BM-40	0.5±0.1	Transparent, colored and flexible

Table.2. Composition, torque signal and visual appearance of the CA-plasticized samples.

The processed samples above 20 wt% DEP were clear, transparent, and homogeneous while the plasticized CA with BMIMCl were also transparent, homogeneous with faint yellow/brown color (**Fig. 3** and **Table 2**).

Moreover, for all formulations, the torque signal evolution decreased with the concentration of the plasticizers and this is linked to the decrease in the viscosity due to the lubricant and plasticizer effect.

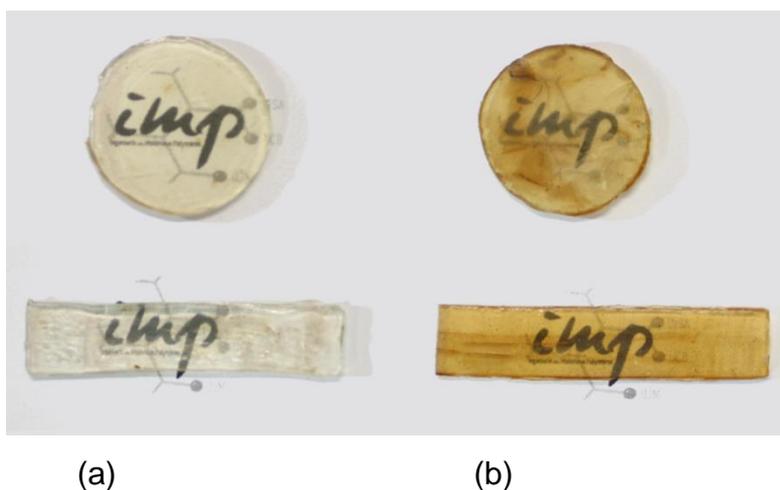


Fig.3. Visual observations of pressed plasticized samples a)CA-DEP-30 and b)CA-BM-30 processed by melt processing

For each sample, 3 batches were prepared in order to ensure the reproducibility of the mixing conditions.

3.2. X-ray diffraction

The crystallinity of the polymer influences the chemical and physical properties of cellulose acetate.

Powder X-ray diffraction was used to study the effect of the plasticizing process in the modification on the crystalline structure of transformed CA.

The degree of crystallinity can be quantified by the relation:

$$\%Xc = \frac{Ac}{Ac + Aa} \cdot 100$$

Where A_c and A_a are the areas under the crystalline peaks and the amorphous peaks, respectively.

Fig. 4 shows the X-ray diffraction patterns of initial CA and plasticized CA with the different plasticizers conditioned for 2 weeks (CA-BM-20-2w means cellulose acetate prepared with BMIMCl 20% conditioned for 2 weeks).

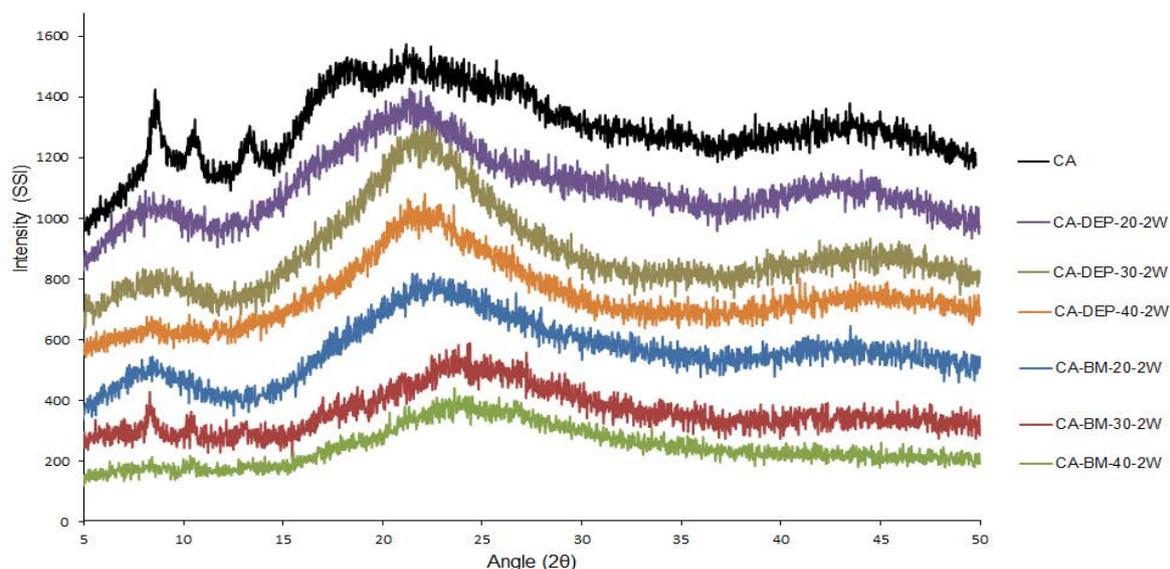


Fig.4. X-ray diffraction patterns of initial CA and CA plasticized with DEP and BMIMCl conditioned for 2 weeks.

Initial cellulose acetate (CA) presents a crystalline pattern structure with strong reflection (2θ) located at 8.5° , 10.5° , 13.5° , 17.5° and 23.5° (Ramesh, Shanti & Morris, 2013a). The crystalline structures of CA processed with the DEP plasticizer present a diffraction pattern centered at 8.5° and 23.5° . The crystallinity of these samples decreases comparatively to the initial cellulose acetate but these decreases are barely dependent on the compositions of the DEP.

However, the intensity of the diffraction peaks was reduced with the increase in the concentration (after 20%) of ionic liquid, which suggests that most of the crystalline structure of the CA was converted into the amorphous shape, especially for the formulation of CA-BM-40.

Furthermore, **Table 3** shows that the intensity of the diffraction peaks was reduced when the concentration of the plasticizers increased. The decrease in crystallinity of CA shows the destructure induced by the presence of ionic liquid, which weakens the bonds connecting between the oxygen ($-O$) and acetate ($-Ac$) atoms in $-OAc$ functional groups. These allow the increase of the accessibility and electronegativity

of oxygen atoms in order to develop doping polymer electrolytes and for other applications.

Sample	Crystallinity (%)
(a)	
CA	40
CA-DEP-20-2w	12
CA-DEP-30-2w	9.7
CA-DEP-40-2w	7
CA-BM-20-2w	9
CA-BM-30-2w	2
CA-BM-40-2w	Amorphous
(b)	
CA	40
CA-DEP-20-3M	13
CA-DEP-30-3M	10
CA-DEP-40-3M	6.8
CA-BM-20-3M	9
CA-BM-30-3M	3
CA-BM-40-3M	Amorphous

Table.3. The % of remained crystallinity of the different formulations conditioned for (a) 2 weeks and (b) 3 months.

Table 3 shows that the effect of time has no significant influence on the evolution of the crystalline structure of CA samples, especially CA plasticized with ionic liquid (**fig. 5**).

3.3. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

The different samples prepared were conditioned at 40 % RH-30 °C, until the equilibrium was reached. Dynamic mechanical analysis (storage modulus (G') and $\tan \delta$) results of CA-DEP-40 and CA-BM-40 are represented in **Fig. 6**. Temperatures corresponding to the maxima of the mechanical relaxations of neat CA films and plasticized CA are reported in **Table 4**.

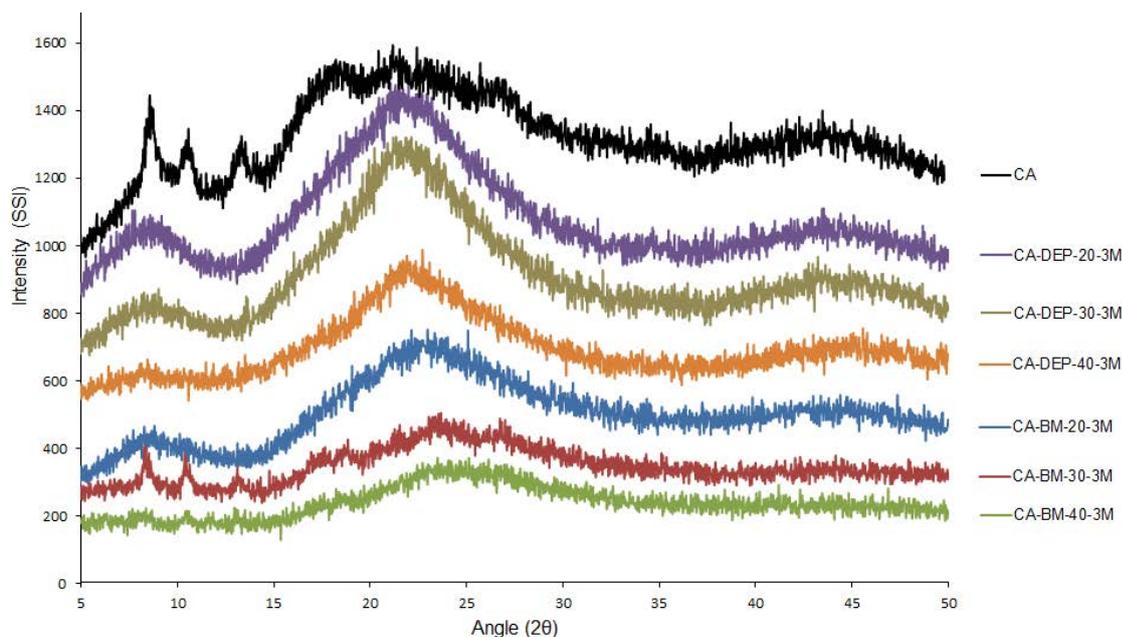


Fig.5. X-ray diffraction patterns of initial CA and CA plasticized with DEP and BMIMCl conditioned for 3 months.

Un-plasticized cellulose acetate films exhibit a relaxation at 201 °C associated to α relaxation (T_α) (Scandola & Ceccorulli, 1985).

The curves of $\tan \delta$ for all the plasticized samples showed two transition peaks; the upper transition (α relaxation (T_α)) will associate to the glass transition of the main chain (cellulose acetate) while the lower transition (β relaxation (T_β)) can be partly linked to the plasticizers (water and plasticizers) associated with CA functional groups (Seymour, Weinhold & Haynes, 1979; Számel, Klébert, Sajó & Pukánszky, 2008). The two relaxations appeared, respectively, between 75 and 123 °C and between -70 and -38 °C.

Sample	T_β (°C)	T_α (°C)
CA	-	201
CA-DEP-20	-38	123
CA-DEP-30	-42	94
CA-DEP-40	-49	75
CA-BM-20	-40	120
CA-BM-30	-50	84
CA-BM-40	-70	78

Table. 4. Relaxation temperature measured by DMTA for un-plasticized and plasticized samples.

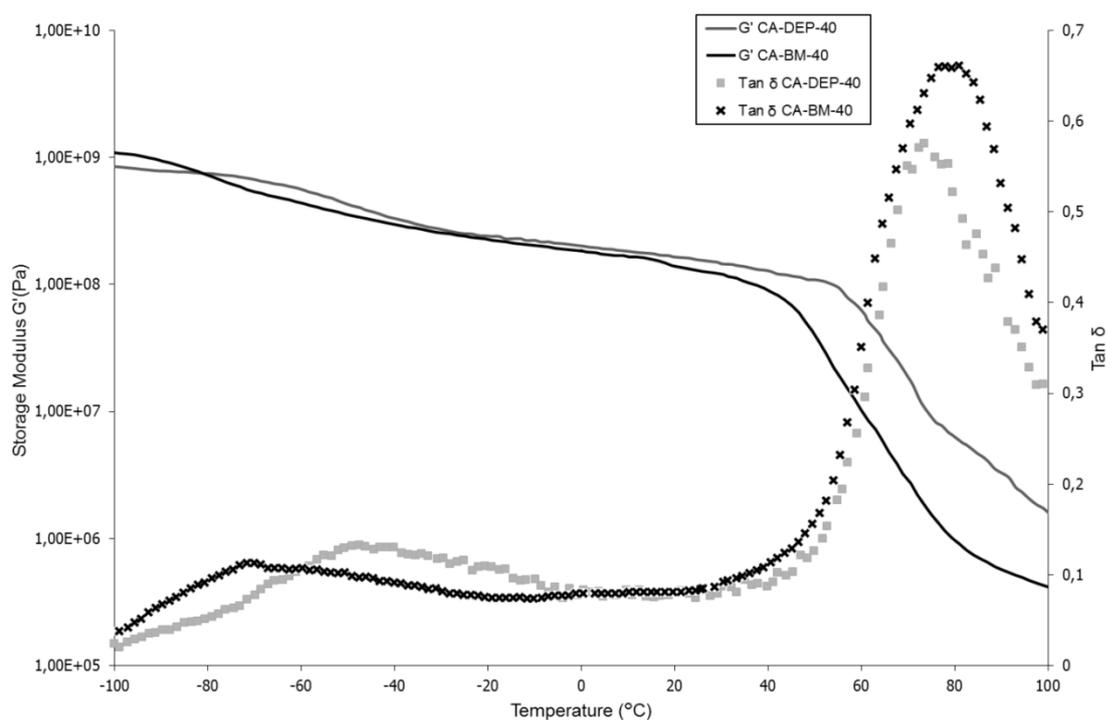


Fig.6. Dynamic mechanical behavior of cellulose acetate plasticized with DEP and BMIMCI

These values obtained for a given polymer depend on several factors, including the degree of substitution, water and plasticizer content, and conditions of the measurement.

In **table 4**, we can see that the plasticization with DEP and ionic liquids comparatively to un-plasticized CA films leads to the decrease of the upper transition (α relaxation (T_{α})) associated to the glass transition temperature of CA. In fact, further addition of the plasticizers leads to the decrease of the glass transition of CA due to an increase of chain flexibility (Scandola & Ceccorulli, 1985).

In addition to decreasing the glass transition temperature (T_g) of the main CA chain, ionic liquids (BMIMCI) **are capable of decreasing the position of the β relaxation**, from temperature -40 °C to -70 °C, when concentrations of ionic liquid increase respectively from 20 to 40 %wt.

This can be explained by the breaking down of large segments of the main chain to **smaller and individual glucose ring units, which decrease the β relaxation** (Vidéki, Klébert & Pukánszky, 2007). The ability of ionic liquid on the destruction of the crystalline structure of cellulose acetate (Section 3.2), allows them to play an

important **role in this decrease and the motion responsible for the β relaxation**. This relaxation involves a superposition with T_α of BMIMCl ($T_\alpha = -54\text{ }^\circ\text{C}$) (Bendaoud & Chalamet, 2013).

The β -transition temperatures of CA plasticized by DEP are relatively less shifted by the increase of DEP concentration compared to the effect of ionic liquids, as shown in this study (Crofton & Pethrick, 1982).

This can be partly explained by the remained crystalline (Section 3.2) structure of CA-DEP formulation and therefore weak interaction with the cellulose acetate groups **responsible for the β relaxation**.

Further, these relaxation temperatures are higher than the T_α of the DEP pure component ($T_\alpha = -63\text{ }^\circ\text{C}$) (Scandola & Ceccorulli, 1985). Possible explanations of the retained constant and higher relaxation temperature comparatively to the T_α of the DEP are the presence of a DEP-rich phase and saturation with CA.

3.4. Rheology measurement and tensile behavior

3.4.1. Rubbery plateau modulus

The plateau modulus with the different formulations is shown in **table 5**.

Sample	Rubbery plateau modulus (Pa)
CA-DEP-20	478,000
CA-DEP-30	353,000
CA-DEP-40	54,000
CA-BM-20	250,000
CA-BM-30	43,100
CA-BM-40	40,100

Table.5. Variations of plateau modulus with the different formulations

The rubbery plateau region can decrease significantly with the decrease in crystallinity and with the decreased entanglement and physical cross-linking.

It is noted (in **table 5**) that the plateau modulus decreases with the increasing concentration of the plasticizer. This can be explained by the effect of the plasticizer, which creates a free volume and increases the weight (M_e) between entanglements.

The CA-BM formulation, compared to CA-DEP, has a lower rubbery plateau modulus, due to the greater efficiency of the ionic liquid in the destruction of the crystalline region and molar volume of BMIMCl.

3.4.2. Tensile behavior

The mechanical tensile tests were presented in **Fig. 7** and conducted on the plasticized CA samples which were pressed into films with an average thickness of **100 μm . Comparisons with neat CA films were conducted.**

These samples were conditioned in a constant relative humidity 30 °C-45% RH and the mechanical properties were conducted in a climatic tensile machine.

With DEP and BMIMCl plasticized CA, comparatively to neat CA films, the increase of the concentration of plasticizers induces a decrease of the values of the stress. This decrease can be explained by the plasticizers effect, which creates a free volume (Quintana et al., 2013).

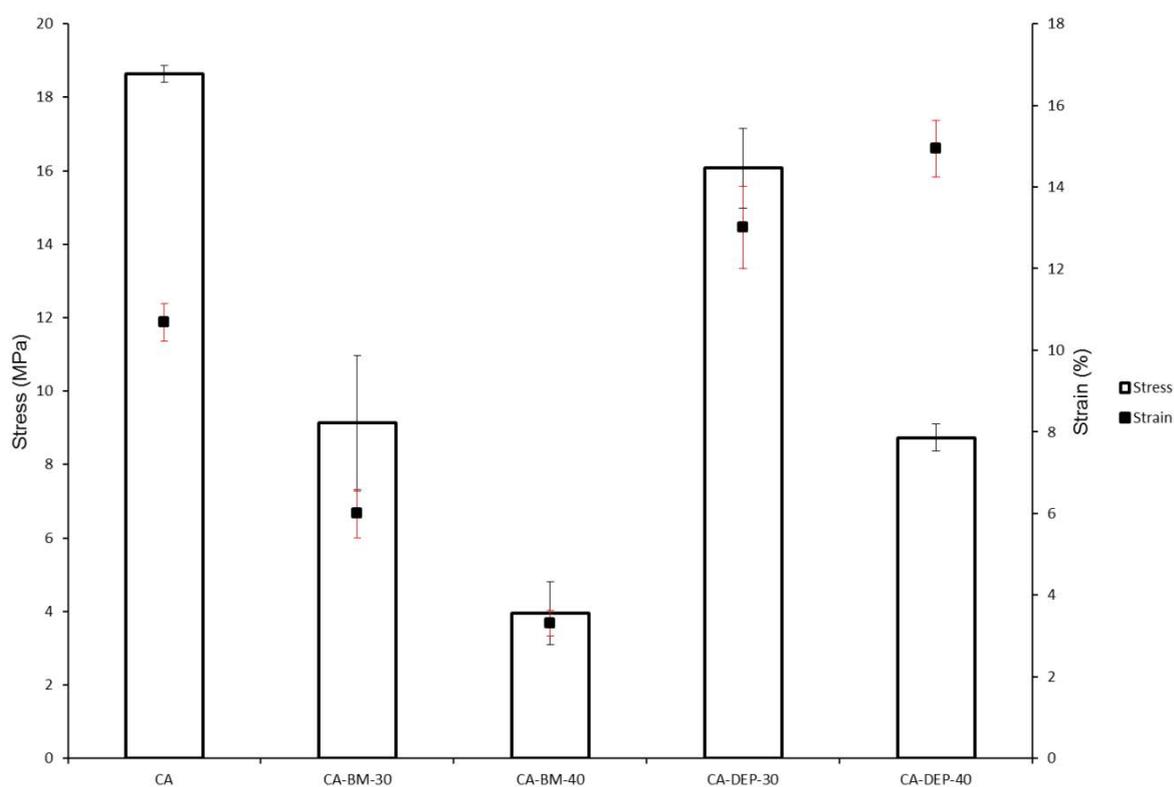


Fig.7. Mechanical tensile test of un-plasticized and plasticized CA samples.

Contrary to the DEP formulation, the elongation at break decreases from 6 ± 0.6 % to 3.3 ± 0.3 % when the concentration of ionic liquid increases from 30% to 40%. This

situation can be explained by the effect of BMIMCl in weakening and breaking the interactions of the molecules of cellulose acetate.

The Young's modulus of CA-DEP-40 presents a higher value, comparatively to CA-BM-40, respectively 238 ± 29 MPa and 162 ± 20 MPa. This suggests that the interaction between the CA chains become weaker in the presence of BMIMCl.

4. Conclusion

The plasticization of cellulose acetate by an environmentally-friendly ionic liquid plasticizer, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) was shown to be an efficient plasticizer of cellulose acetate, allowing the production of processable materials at 150°C by melt processing. Visual observations for these pressed cellulose acetate materials were transparent and homogenous.

Due to the electrostatic nature of BMIMCl, it interacts intensively with CA molecules. XRD results clearly showed that the crystalline structure of cellulose acetate was widely and effectively damaged when using ionic liquid comparatively to DEP.

Two relaxation transitions were detected by DMTA with cellulose acetate plasticized by BMIMCl and DEP: an α -relaxation temperature which corresponds to the **glass transition of the main chain and a lower β relaxation, which can depend on plasticizers flexibility and concentration.**

Dynamic mechanical analysis showed also that BMIMCl acted as an efficient depressor of glass transition temperature of CA with values close to those obtained by DEP (relaxation temperatures measured by DMTA were respectively 84 °C and 95 °C for 30% of plasticizers). **For the β relaxation, BMIMCl showed capability to lower this relaxation contrary to DEP.**

Mechanical tensile tests and rheology analyses showed a strong reduction of the interactions between cellulose acetate chains due to the presence of the ionic liquid.

Acknowledgement

This work was supported by the French **Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche** attributing a Ph.D. studies grant to Amine Bendaoud. The authors also thank Gilles Assezat for providing the climatic tensile machine.

5. References

- Ach, A. (1993). Biodegradable plastics based on cellulose acetate. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 30, 733–740.
- Avérous, L., Fringant, C., & Moro, L. (2001). Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42, 6565–6572.
- Backman, A. C., & Lindberg, K. A. H. (2001). Differences in wood material responses for radial and tangential direction as measured by dynamic mechanical thermal analysis. *Journal of Materials Science*, 36, 3777–3783.
- Bendaoud, A., & Chalamet, Y. (2013). Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch. *Carbohydrate Polymers*, 97, 665–675.
- Buchanan, C. M., Gardner, R. M., & Komarek, R. J. (1993). Aerobic biodegradation of cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 1709–1719.
- Cao, Y., Wu, J., Zhang, J., Li, H., Zhang, Y., & He, J. (2009). Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. *Chemical Engineering Journal*, 147, 13–21.
- Crofton, D. J., & Pethrick, R. A. (1982). Dielectric studies of cellulose and its derivatives: 2. Effects of pressure and temperature on relaxation behaviour. *Polymer*, 23, 1609–1614.
- El Seoud, O. A., Koschella, A., Fidale, L. C., Dorn, S., & Heinze, T. (2007). Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. *Biomacromolecules*, 8, 2629–2647.
- Fridman, O. A., & Sorokina, A. V. (2006). Criteria of efficiency of cellulose acetate plasticization. *Polymer Science Series B*, 48, 233–236.
- Han, B., Zhang, D., Shao, Z., Kong, L., & Lv, S. (2013). Preparation and characterization of cellulose acetate/carboxymethyl cellulose acetate blend ultrafiltration membranes. *Desalination*, 311, 80–89.

Hansen, C. M. (2012). *Hansen solubility parameters: A user's handbook (2nd ed.)*. Broken Sound Pkwy NW Boca Raton, FL 33487, USA: Taylor & Francis.

Jhong, H.-R., Wong, D. S.-H., Wan, C.-C., Wang, Y.-Y., & Wei, T.-C. (2009). A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 11, 209–211.

Jiang, L., & Hinrichsen, G. (1997). Biological degradation of cellulose acetate films: Effect of plasticizer. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 253, 193–200.

Keely, C. M., Zhang, X., & McBrierty, V. J. (1995). Hydration and plasticization effects in cellulose acetate: A solid-state NMR study. *Journal of Molecular Structure*, 355, 33–46.

Lee, S.-H., & Shiraishi, N. (2001). Plasticization of cellulose diacetate by reaction with maleic anhydride, glycerol, and citrate esters during melt processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 243–250.

Mateyawa, S., Xie, D. F., Truss, R. W., Halley, P. J., Nicholson, T. M., Shamshina, J. L., et al. (2013). Effect of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate on the phase transition of starch: Dissolution or gelatinization? *Carbohydrate Polymers*, 94, 520–530.

McBrierty, V. J., Keely, C. M., Coyle, F. M., Xu, H., & Vij, J. K. (1996). Hydration and plasticization effects in cellulose acetate: Molecular motion and relaxation. *Faraday Discussions*, 103, 255.

Miyashita, Y., Suzuki, T., & Nishio, Y. (2002). Miscibility of cellulose acetate with vinyl polymers. *Cellulose*, 9, 215–223.

Mohanty, A. K., Wibowo, A., Misra, M., & Drzal, L. T. (2003). Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics. *Polymer Engineering and Science*, 43, 1151–1161.

Ning, W., Xingxiang, Z., Haihui, L., & Benqiao, H. (2009). 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride plasticized-corn starch as solid biopolymer electrolytes. *Carbohydrate Polymers*, 76, 482–484.

Pizzoli, M., Scandola, M., & Ceccorulli, G. (1994). Crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose ester blends. *Macromolecules*, 27, 4755–4761.

Quintana, R., Persenaire, O., Lemmouchi, Y., Sampson, J., Martin, S., Bonnaud, L., et al. (2013). Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1556–1562.

Ramesh, S., Shanti, R., & Morris, E. (2012). Plasticizing effect of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride in cellulose acetate based polymer electrolytes. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2624–2629.

Ramesh, S., Shanti, R., & Morris, E. (2013a). Characterization of conducting cellulose acetate based polymer electrolytes doped with **“green” ionic mixture**. *Carbohydrate Polymers*, 91, 14–21.

Ramesh, S., Shanti, R., & Morris, E. (2013b). Employment of [Amim] Cl in the effort to upgrade the properties of cellulose acetate based polymer electrolytes. *Cellulose*, 20, 1377–1389.

Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Chemistry. Ionic liquids—Solvents of the future? *Science*, 302, 792–793.

Rudaz, C., & Budtova, T. (2013). Rheological and hydrodynamic properties of cellulose acetate/ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers*, 92, 1966–1971.

Scandola, M., & Ceccorulli, G. (1985). Viscoelastic properties of cellulose derivatives.2. Effect of diethylphthalate on the dynamic mechanical relaxations of celluloseacetate. *Polymer*, 26, 1958–1962.

Schilling, M., Bouchard, M., Khanjian, H., Learner, T., Phenix, A., & Rivenc, R. (2010). Application of chemical and thermal analysis methods for studying cellulose ester plastics. *Accounts of Chemical Research*, 43, 888–896.

Seymour, R. W., Weinhold, S., & Haynes, S. K. (1979). Mechanical and dielectric relaxation in cellulose esters. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 16, 337–353.

Számel, G., Klébert, S., Sajó, I., & Pukánszky, B. (2008). Thermal analysis of cellulose acetate modified with caprolactone. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 715–722.

Vidéki, B., Klébert, S., & Pukánszky, B. (2007). External and internal plasticization of cellulose acetate with caprolactone: Structure and properties. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 45, 873–883.

Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q., & Guo, M. (2004). Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 5, 266–268.

Wu, R. L., Wang, X. L., Li, F., Li, H. Z., & Wang, Y. Z. (2009). Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid. *Bioresource Technology*, 100, 2569–2574.

Xing, D. Y., Peng, N., & Chung, T.-S. (2011). Investigation of unique interactions between cellulose acetate and ionic liquid [EMIM]SCN, and their influences on hollow fiber ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 380, 87–97.

Yarsley, V. E., Adamson, P. S., Flavell, W., & Perkins, N. G. (1964). *Cellulosic plastics: Cellulose acetate, cellulose ethers, regenerated cellulose, cellulose nitrate*. London: Iliffe for the Institute.

Yoshioka, M., Hagiwara, N., & Shiraishi, N. (1999). Thermoplasticization of cellulose acetates by grafting of cyclic esters. *Cellulose*, 6, 193–212.

Zepnik, S., Kabasci, S., Kopitzky, R., Radusch, H.-J., & Wodke, T. (2013). Extensional flow properties of externally plasticized cellulose acetate: Influence of plasticizer content. *Polymers*, 5, 873–889.

Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., & He, J. (2005). 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, 38, 8272–8277.

Zugenmaier, P. (2004). 4. Characteristics of cellulose acetates—4.1. Characterization and physical properties of cellulose acetates. *Macromolecular Symposium*, 208, 81–166.

6. Abstract

Cellulose acetate (CA) plasticized by 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) and with diethylphthalate (DEP) was obtained by melt processing at 150°C. The effect and the interaction of ionic liquid with the cellulose acetate and their influence on structural, thermo-mechanical, rheological and tensile properties of CA materials were investigated.

Ionic liquid (BMIMCl) has shown a good plasticization and more efficient destruction of the crystalline structure of cellulose acetate than the DEP plasticized CA. BMIMCl interacts intensively with CA molecules due to the pronounced van der Waals interactions, hydrogen bonding and electrostatic nature of ionic liquid. **The tensile test and the low Young's modulus for plasticized CA suggest a strong reduction of the interaction between the CA chains due to the presence of the ionic liquid.**

CHAPITRE 4:

Effet du CO₂ supercritique sur les
propriétés de l'amidon plastifié par les
liquides ioniques

RESUME

Notre **étude bibliographique a montré qu'un nombre d'études** grandissant intègrent **l'utilisation du CO₂** dans des applications polymères diverses. En effet, le CO₂ **supercritique peut devenir une alternative à l'utilisation des solvants** organiques notamment dans la transformation **des biopolymères, du fait d'un certain nombre d'avantages** comme : **la non toxicité, l'ininflammabilité, présente un faible coût et il est qualifié de solvant vert.**

D'autres études commencent à associer le CO₂ et les liquides ioniques dans un but **de concevoir une chimie verte avec une variété d'applications. Comme on l'a vu dans la partie bibliographique, l'un des avantages à utiliser le CO₂** dans cette thématique est de réduire la viscosité du liquide ionique et de permettre à celui-ci **d'avoir une** meilleure mobilité et diffusivité dans la matrice polymère au cours de la mise en **œuvre.**

Fort de notre première partie d'étude qui a porté sur la réalisation de la plastification de l'amidon par les liquides ioniques et par la compréhension des interactions développées (chapitre 2), l'objectif de cette troisième partie est d'étudier l'effet du CO₂ supercritique sur la mise en œuvre de l'amidon par les liquides ioniques. On s'est attaché aussi à regarder l'effet du CO₂ supercritique à travers la pression (0 MPa à 15 MPa), la température (100 à 120 °C) et le temps de traitement (1 à 4 h) sur les propriétés de l'amidon plastifié par les liquides ioniques. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en utilisant le glycérol, plastifiant classique de l'amidon.

Effect of a supercritical fluid on starch-based polymer processed with ionic liquid

Amine Bendaoud^a, Yvan Chalamet^{a*}

^a Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France;

CNRS, UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Etienne,
France;

*Corresponding author:

Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France

E-mail: yvan.chalamet@univ-st-etienne.fr

Tel number : (+33) 4 77 48 15 98

Fax number : (+33) 4 77 48 51 26

1. Introduction

Recently, biodegradable polymers obtained from renewable resources have constituted a viable and important alternative to petroleum-derived polymers due to their ecologically-friendly properties (Jiang & Zhang, 2013; Ma, Chang, Yu & Stumborg, 2009; Yu, Dean & Li, 2006). Indeed, polysaccharide materials are largely considered as good candidates to replace synthetic polymers and their applications (Avérous, 2004; Avérous & Halley, 2014; Matet, Heuzey, Pollet, Ajji & Avérous, 2013).

Among them, starch is a promising resource which has largely been used for its unique qualities, such as abundance, low price and renewability (López, Lecot, Zaritzky & García, 2011). However, starch, like all other natural-based polymers, is water sensitive, with high crystallinity and a melt processing temperature close to its decomposition temperature which makes its processing difficult for most applications (Mohammadi Nafchi, Moradpour, Saeidi & Alias, 2013; Zou, Jin & Xin, 2008).

To overcome this limitation and to improve the properties and the processing of starch, it should be blended with another polymer (Averous, Fringant & Moro, 2001; Mohammadi Nafchi, Moradpour, Saeidi & Alias, 2013; Ratto, Stenhouse, Auerbach, Mitchell & Farrell, 1999) or plasticized with a suitable plasticizer so as to be used in thermoplastic processing applications (Averous & Boquillon, 2004; Róz, Carvalho, Gandini & Curvelo, 2006; Stepto, 2003).

Ionic liquids (ILs) are organic salts which consist in most cases of a combination of a large organic cation and an organic or inorganic anion. ILs present interesting properties such as negligible vapor pressure, non-flammability, ionic conduction as well as thermal and electrochemical stability (Mu & Han, 2014). ILs present some drawbacks (Renner, 2001), nevertheless the infinity of combinations of anions and cations to make an ILs will lead us to find greener, cheaper and biodegradable forms with fine-tuned physical and chemical properties.

Many studies show that ILs can be used in biomass chemical processing (Bendaoud & Chalamet, 2014; Sankri et al., 2010). In fact, hydrophilic ILs such as 1-butyl-3-

methyl-imidazolium chloride (BMIMCl) and 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AMIMCl) can act as plasticizers and interact with various carbohydrate polymers (starch, chitin, cellulose and lignin) (Bendaoud & Chalamet, 2013; Leroy, Jacquet, Coativy, Reguerre & Lourdin, 2012; Prasad, Murakami, Kaneko, Takada, Nakamura & Kadokawa, 2009; Swatloski, Spear, Holbrey & Rogers, 2002b).

The processing of starch with ILs was showed in our previous study (Bendaoud & Chalamet, 2013) and these ionic liquids allow us to produce thermoplastic starch (TPS) with efficient plasticization. We have also investigated the effects of the concentration of ionic liquid and phase diagrams of water sorption isotherms on the intrinsic properties of starch thermoplastics.

The investigation of new processing techniques is one of the major topics in thermoplastic applications. In fact, the combination of supercritical fluid technology with ILs in the process of natural-based materials as a green approach represents an important alternative to conventional processing techniques (Fleming & Kazarian, 2006; Jacobs, Kemmere & Keurentjes, 2008; Keskin, Kayrak-Talay, Akman & Hortaçsu, 2007; Zhao, Xia & Ma, 2005). One of the most commonly used fluids is carbon dioxide (CO₂), which is non-toxic, low price and requires low temperature and pressure to reach the supercritical condition ($T_c = 31\text{ °C}$ and $P_c = 73\text{ bar}$) (Keskin, Kayrak-Talay, Akman & Hortaçsu, 2007).

Martins, Craveiro, Paiva, Duarte & Reis (2014) studied the foaming process of supercritical carbon dioxide in the presence of ionic liquid as plasticizer of starch-poly-lactic acid (SPLA) blends. They showed that the foaming effect was linked to the crystallinity and had an impact on the diffusion coefficient on the solute (CO₂) in the polymer which influenced the porosity observed in the materials.

Craveiro et al. (2014) also studied a blend of starch and poly- ϵ -caprolactone (PCL) doped with different concentrations of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (BMIMAc) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl). The result of this study showed that the blend of starch and poly- ϵ -caprolactone (PCL) doped with 30% of BMIMCl was a good conductive material.

Duarte, Silva, Mano & Reis (2012) used ionic liquids as promoting foaming agents. In fact, BMIMAc promote the supercritical gas foaming of a polymeric blend of starch and poly- ϵ -caprolactone in order to make porous materials.

Many studies in the literature report the interaction of ILs and supercritical carbon dioxide (ScCO₂) systems (Blanchard & Brennecke, 2000; Blanchard, Gu & Brennecke, 2001; Camper, Scovazzo, Koval & Noble, 2004; Scovazzo, Camper, Kieft, Poshusta, Koval & Noble, 2004; Torralba-Calleja, Skinner & Gutiérrez-Tauste, 2013). They show that in the majority of cases ScCO₂ is soluble in ILs, but ILs are not soluble in ScCO₂ (Blanchard, Gu & Brennecke, 2001) and the solubility of ScCO₂ in the IL rich-phase is advantageous because it reduces the viscosity of the IL and enhances the mass transfer process (Blanchard & Brennecke, 2000).

Blanchard, Gu & Brennecke (2001) showed also that the solubility of CO₂ in [bmim][PF₆] systems which are extensively studied in the literature (Pérez-Salado Kamps, Tuma, Xia & Maurer, 2003) increases not only as pressure increases but also with the decrease of temperature (Cadena, Anthony, Shah, Morrow, Brennecke & Maginn, 2004).

Other authors (Aki, Mellein, Saurer & Brennecke, 2004; Shariati & Peters, 2004a; Shariati & Peters, 2004b; Torralba-Calleja, Skinner & Gutiérrez-Tauste, 2013) showed that the solubility of CO₂ in ionic liquids depended strongly on the choice of anion and also on the length of the cation alkyl chain. On the other hand, Wu et al. (2003) showed that to increase the solubility of ILs in CO₂-rich phase, the CO₂ phase should contain sufficiently polar organic compounds in sufficient concentrations.

Ionic liquids (ILs) hold great potential as plasticizers for numerous bio-polymers. This work investigates the effects of supercritical carbon dioxide on the processing of plasticized thermoplastic starch with ionic liquid prepared by two methods: the first one is a mixture of starch and plasticizers in a batch reactor and the second method is using a micro-compounder. The effects of the processing pressure, temperature and the duration of processing time of supercritical carbon dioxide (ScCO₂), which is an environmentally-friendly component, on the properties of plasticized starch were studied.

2. Experimental

2.1. Materials

Maize starch (containing 40% of amylose) was purchased from Roquette Frères (Lestrem, France). The initial moisture content was 9.4 wt%. Glycerol (Aldrich), ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride BMIMCl (Aldrich) and Carbon dioxide (CO₂) (Air Liquide) were used without further purification.

2.2. Processing

2.2.1. Samples preparation

The samples used in this work were based on a blend of corn starch and plasticizers (glycerol and BMIMCl). Two compositions were prepared: starch with 20 wt% of BMIMCl (ST-BM-20) and starch with 20 wt% of glycerol (ST-GL-20).

Two methods of preparation of the blends were used: the first one is a mixture of starch and plasticizers in a batch reactor and the second method is using a micro-compounder.

2.2.1.1. Batch autoclave

Blend formulations of starch and plasticizers are directly introduced into the batch reactor (Parr instrument) which serves as a mixing and treatment device (rotation speed set at 100 rpm).

2.2.1.2. Extrusion process

In this case, blends of starch and plasticizers (glycerol and BMIMCl) are first prepared in the micro-compounder (Thermo Haake) which allows the preparation of small quantities of batch of thermoplastic starch (TPS). This device can be used as a mixer and allows the simulation of a co-rotating extruder.

The samples were first premixed manually and then introduced into the micro-compounder at 150 °C with a rotation speed set at 150 rpm. The mixture was thermo-mechanically processed for 3 min for all samples (closed loop) and then extruded through the exit die.

After melt mixing, the samples were heat-pressed at 150 °C and 200 bars for 5 min and were thermo-molded by compression molding into disk plates with the following characteristics: 25 mm × 2 mm.

2.2.2. Supercritical fluid treatment

The different samples previously prepared (batch sample and disk plates) were loaded in the pressure reactor (Parr instrument) and submitted to supercritical fluid at different pressures (from 10 MPa up to 15 MPa), temperatures (from 100 up to 120 °C) and for different soaking times (from 1 up to 4 h).

First, the samples were introduced in the high-pressure CO₂ reactor and then heated to the desired temperature (± 1 °C) by an electric heater connected to a temperature controller. Then, carbon dioxide was liquefied in a refrigerator bath containing ethylene glycol (-12 °C) and then injected in the reactor by a Pump (50 ml/min) until the desired pressure measured with a pressure transducer (± 0.01 MPa) was reached. Finally, after the fluid treatment, the system was depressurized. A schematic representation of the high-pressure CO₂ reactor is shown in **Fig.1**.

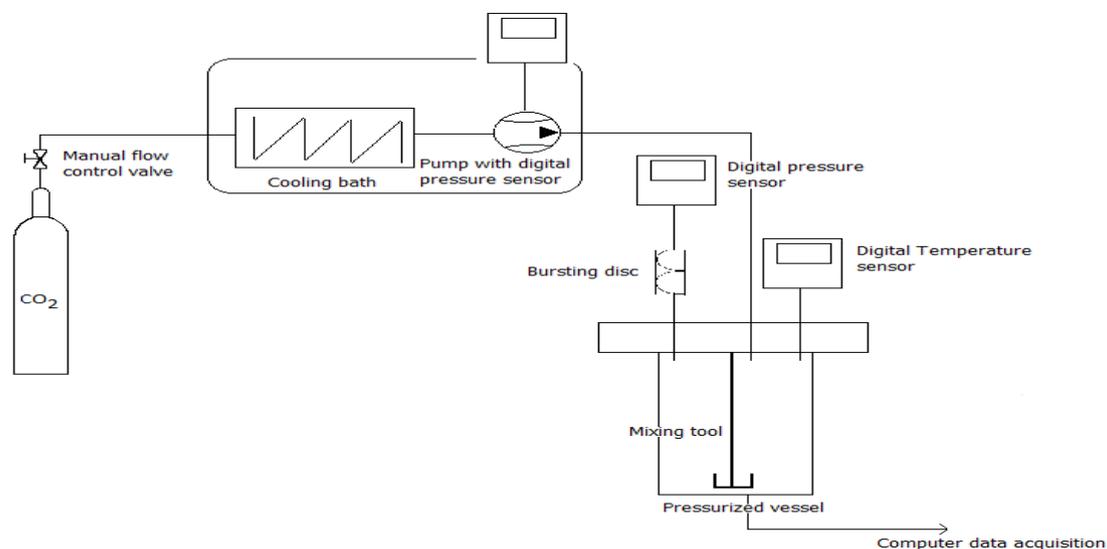


Fig.1. Schematic representation of the high-pressure CO₂ reactor

Before characterization, all the samples were conditioned under controlled relative humidity (60% R.H. at 30 °C) in a climatic and temperature test chamber (Froilabo-Firlabo). No more variations of water absorption were observed after 3 days.

A notation of the formulation with the different processing parameters of supercritical carbon dioxide (ScCO₂) was adopted, such as ST-BM-20-100°C-10MPa-1h, which correspond to a sample prepared with dispersed BMIMCl 20 wt% in starch and submitted to supercritical fluid under 100 °C at 10 MPa for 1 hour.

The carbone dioxide density (g/cm³) as a function of temperature and pressure are given in **table 1**.

	Temperature (°C)	100	120
Pressure (MPa)			
10		0.1886	0.1673
15		0.3323	0.2803

Table.1. Density (g/cm³) of supercritical Carbone dioxide as function of temperature and pressure (Tarafter & Guiochon, 2012).

2.3. Characterization

2.3.1. X-ray diffraction (XRD)

The X-ray diffraction (XRD) experiment was performed with a Bruker Advance D8 XRD analyzer with respectively excitation voltage and current 43 kV and 35 mA (Cu **K α** radiation) to analyze the crystalline structure of starch powder treated with different plasticizers. Wide-angle X-ray intensities were recorded from 5° to 50° in 2 θ with a scanning rate of 3 °/min. The degree of crystallinity of samples was quantitatively estimated as the ratio of crystalline area to the total area under the diffraction peaks. The V_H crystallinity was calculated as the ration of the total crystalline peak areas at 7.5, 13, 20, and 23 to the total area under the diffraction peaks (Van Soest, Hulleman, de Wit & Vliegthart, 1996b). Data analyses were performed using Fytik software.

2.3.2. Differential scanning calorimetry (DSC)

The Differential scanning calorimetry (DSC) experiment was performed with a TA-Q10 calorimeter calibrated with indium to characterize the glass transition of TPS.

The samples which were previously conditioned under controlled relative humidity were weighed (10 mg) and placed in aluminum sealed capsules. Samples were

heated at a rate of 10 °C/min from -100 °C to 100 °C. The glass transition temperatures were determined from the reheating thermograms as the mid-point of the transition. Two replicates of the DSC curves were obtained for each sample.

3. Results and discussion

The possibility of plasticizing starch by ionic liquids was shown in our recent study (Bendaoud & Chalamet, 2013). This current study discusses the effects of the different operating conditions of carbon dioxide (CO₂) on the plasticization of starch by ionic liquid. Glycerol was used as a model plasticizing agent in order to establish a comparison with BMIMCl.

First, we evaluated the structural and thermal properties of starch treated with plasticizer under supercritical CO₂ directly into the high pressure vessel.

The same approach was adapted to the starch plasticized by the ionic liquid through the extrusion step and heat-pressed into disk plates. The samples underwent different treatments of CO₂ pressure, temperature and time in order to study their influences on the properties of the plasticized starch. In all cases, the supercritical treatments not induce any changes in the visual morphology structure (no foaming phenomena occur).

3.1. X-ray diffraction analysis

This study evaluates the effect of ScCO₂ with a broad range of experimental conditions (pressure, temperature and time processing) on the crystalline structure of plasticized starch.

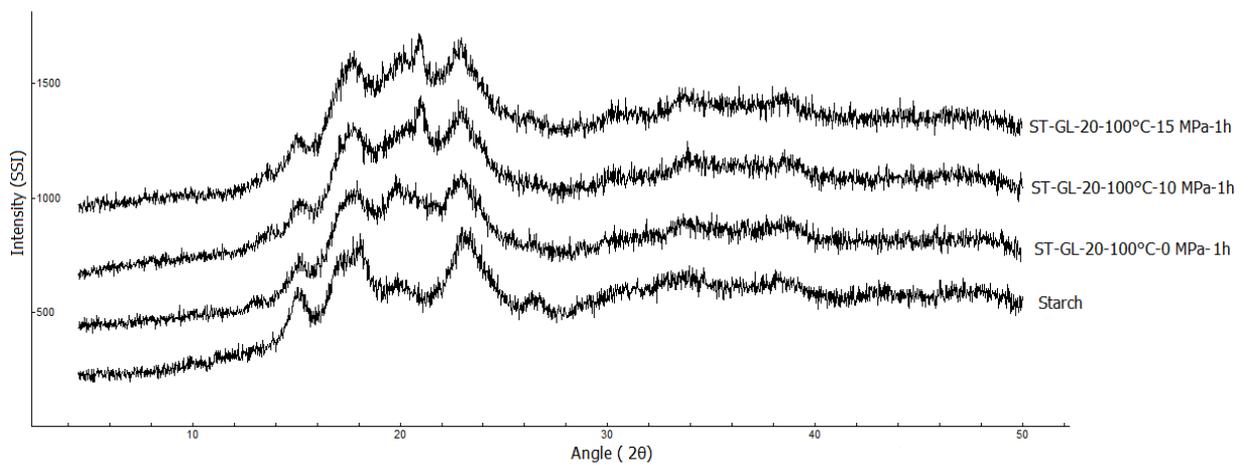
3.1.1. Sample proceed in batch autoclave

X-ray diffraction patterns of untreated native starch and glycerol-plasticized starch processed in the batch reactor with ScCO₂ are displayed in **Fig. 2**.

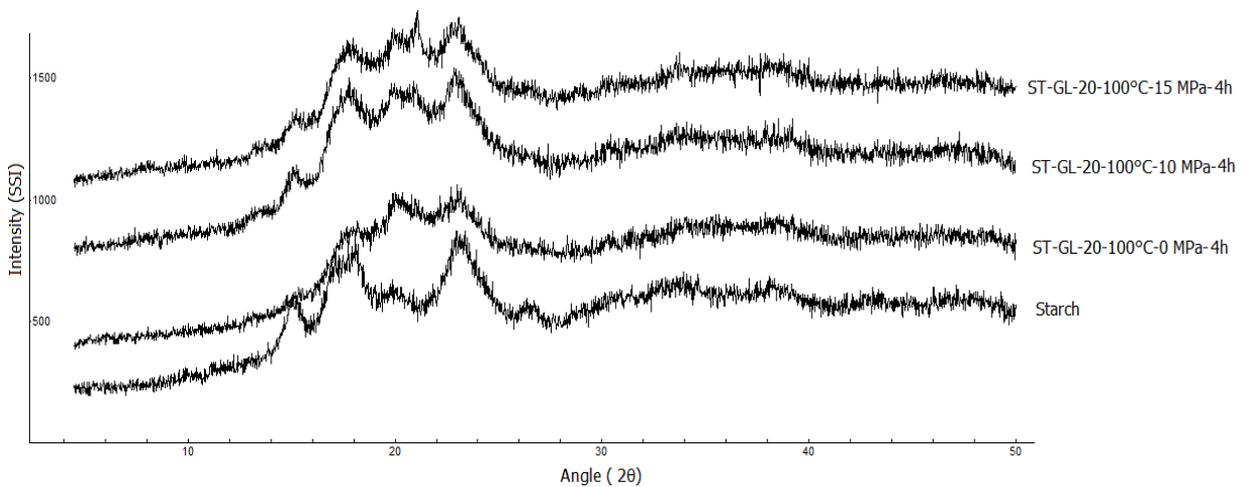
Native corn starch presents a typical A-type pattern structure with strong reflection (**2θ**) at about 15° and 23°, and a doublet at 17° and 18°, in agreement with the literature (Bendaoud & Chalamet, 2013; Kuo & Lai, 2007).

The X-ray diffractograms of the formulations treated with ScCO_2 have a crystalline structure which depends on the treatment (temperature, pressure and duration of treatment time) applied to the sample.

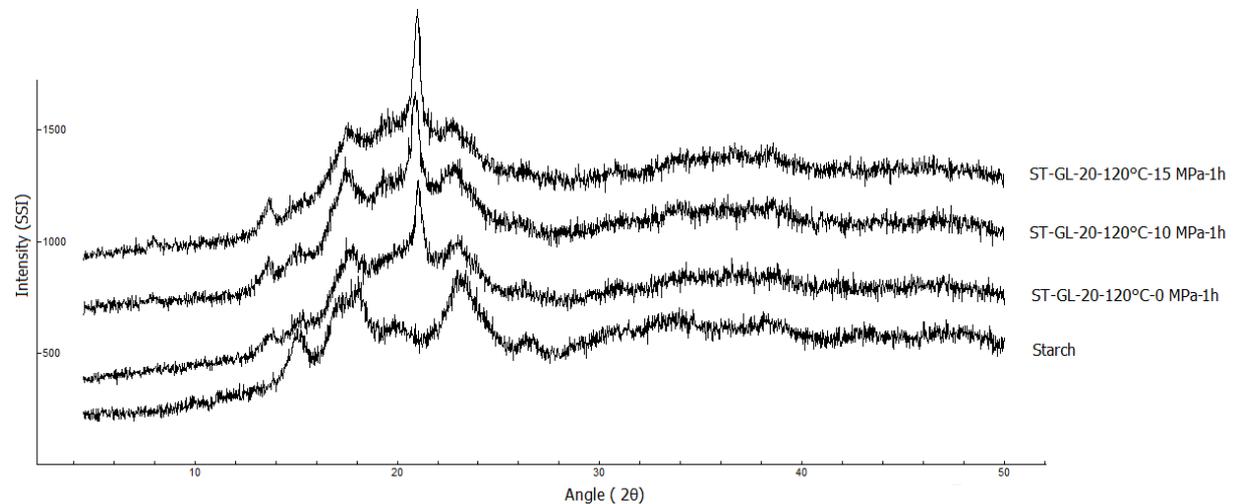
a)



b)



c)



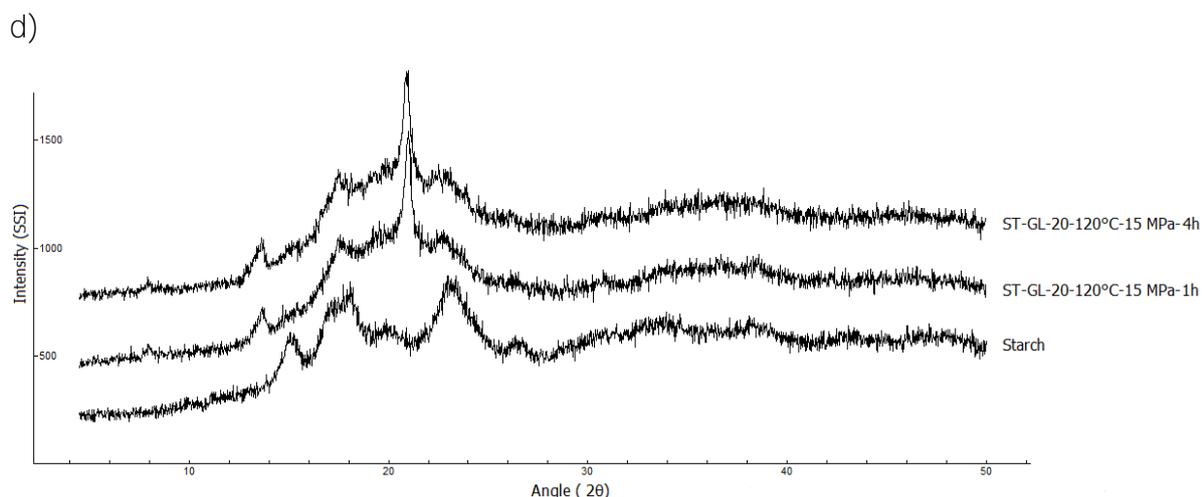


Fig.2. X-ray diffraction patterns of native and glycerol-plasticized starch samples obtained in batch autoclave and treated with ScCO₂ at different pressures, temperatures and treatment durations.

The XRD results of the different samples were displayed in **table 2**. In addition to the original A-type crystalline structure of starch, all samples displayed V_H crystallinity, formed for amylose-lipid complex which induced by the processing.

For samples treated with CO₂ at 100 °C (**Fig. 2.a**), the X-ray diffraction curves are close to that of the starch without CO₂ treatment. Nevertheless, there is the beginning of the appearance of the V_H crystallinity peaks through 13° and 21.5° peaks and this crystallinity at 100 °C increases with the increase of pressure (the V_H crystallinity evolves from 0.41% to 2.78% when we move respectively from ST-GI-20-100°C-0MPa-1h to ST-GI-20-100°C-15MPa-1h samples).

It is observed that the application time of the ScCO₂ at 100 °C on the different samples has no significant influence on the V_H crystal intensity (Fig. 2.b and table 2).

For a greater treatment temperature (120 °C), it is seen that all samples have a different crystalline structure from that of native starch (**Fig. 2.c**). Indeed, even without application of CO₂, the ST-GL-20-120-0MPa-1h sample has a very distinguishable polymorph V_H (the V_H crystallinity of ST-GL-20-120-0MPa-1h is 4.26%). The use of CO₂ with greater pressure increases the intensity of the V_H polymorph (the V_H crystallinity evolves from 4.26% to 7.74% when we move

respectively from ST-GI-20-120°C-0MPa-1h to ST-GI-20-120°C-15MPa-1h samples). We also note in this case that the peaks intensity V_H is not dependent on the time of CO₂ treatment (Fig. 2.d and table 2).

Code of formulation	XRD results (%)
	V_H type crystallinity(±0.01)
Starch	-
ST-GI-20-100°C-0MPa-1h	0.41
ST-GI-20-100°C-10MPa-1h	2.76
ST-GI-20-100°C-15MPa-1h	2.78
ST-GI-20-100°C-0MPa-4h	0.52
ST-GI-20-100°C-10MPa-4h	2.63
ST-GI-20-100°C-15MPa-4h	2.71
ST-GI-20-120°C-0MPa-1h	4.26
ST-GI-20-120°C-10MPa-1h	6.22
ST-GI-20-120°C-15MPa-1h	7.74
ST-GI-20-120°C-15MPa-4h	7.68

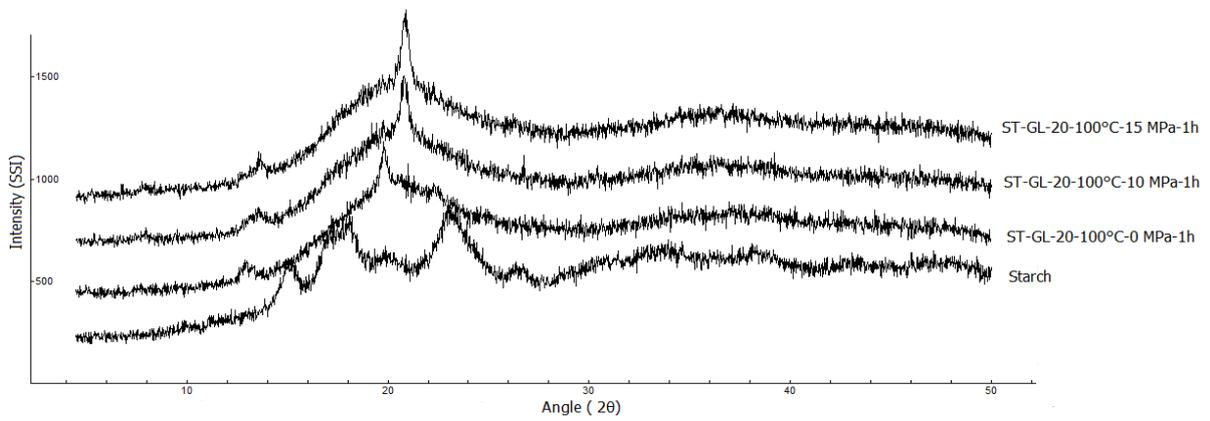
Table.2. The XRD results of the different formulations obtained in batch autoclave and treated with ScCO₂.

3.1.2. Samples obtained by extrusion process

In this section, the starch was plasticized by BMIMCl and glycerol by extrusion in the micro-compounder (section 2.2.1.2). The advantage of this technique is that the samples have undergone a thermo-mechanical treatment, thereby producing a homogeneous thermoplastic starch. A formulation with 20 wt% plasticizer was chosen so that a certain crystallinity could be kept in the samples in order to distinguish the possible effects of treatment in CO₂.

The X-ray diffraction patterns of native starch and plasticized starch having undergone different CO₂ processing conditions are displayed in **figures 3** and **4**.

a)



b)

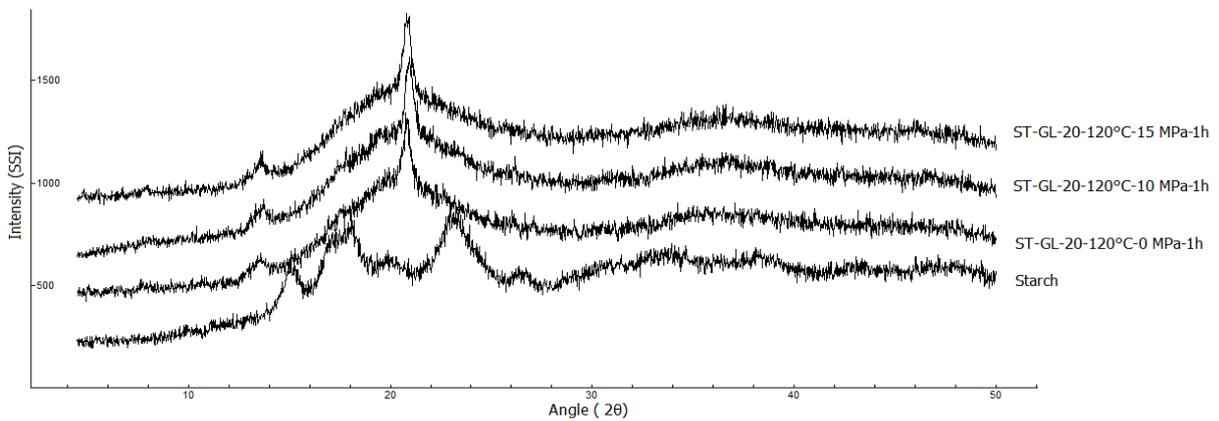
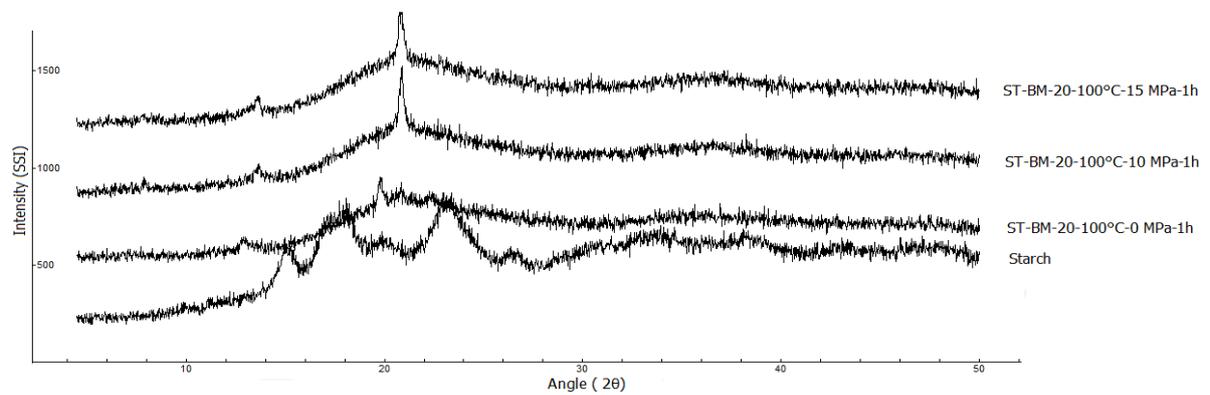


Fig.3. X-ray diffraction patterns of native and glycerol-plasticized starch samples obtained by extrusion process and treated with ScCO₂ at different pressures and temperatures.

a)



b)

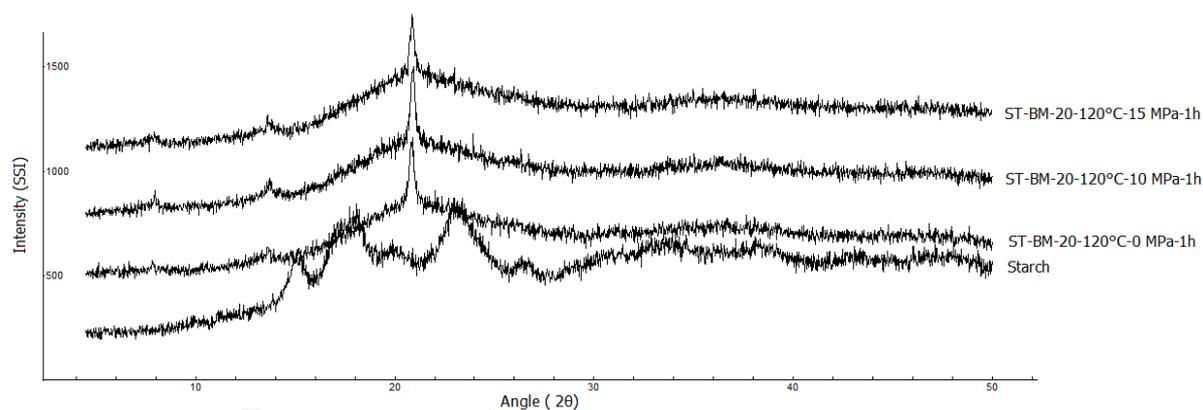


Fig.4. X-ray diffraction patterns of native and BMIMCl-plasticized starch samples obtained by extrusion process and treated with ScCO₂ at different pressures and temperatures.

The XRD results of the different samples were displayed in **table 3**.

Code of formulation	XRD results (%)
	V_H type crystallinity(±0.01)
Starch	-
ST-GI-20-100°C-0MPa-1h	3.75
ST-GI-20-100°C-10MPa-1h	4.62
ST-GI-20-100°C-15MPa-1h	4.75
ST-GI-20-120°C-0MPa-1h	4.79
ST-GI-20-120°C-10MPa-1h	4.71
ST-GI-20-120°C-15MPa-1h	4.81
ST-BM-20-100°C-0MPa-1h	2.85
ST-BM-20-100°C-10MPa-1h	4.71
ST-BM-20-100°C-15MPa-1h	4.69
ST-BM-20-120°C-0MPa-1h	4.75
ST-BM-20-120°C-10MPa-1h	4.76
ST-BM-20-120°C-15MPa-1h	4.73

Table.3. The XRD results of the different formulations obtained by extrusion process and treated with ScCO₂.

The ST-GL-20-100°C-0MPa-1h sample (**Fig. 3**) has a crystalline structure with a V_H type polymorph different from that of the native starch. Increasing the pressure increases the intensity of the novel crystalline form (the V_H crystallinity evolves from 3.75 % to 4.75 % when we move respectively from ST-GI-20-100°C-0MPa-1h to ST-GI-20-100°C-15MPa-1h samples) (**table 3**).

At 120 °C, the processing temperature is more predominant than the effect of pressure for the appearance of a V_H polymorph. In fact, at this temperature the utilization of CO₂ at high pressure has no effect on the intensity of the V_H polymorph (table 3).

The same remarks and results can be observed in the case of formulations of starch plasticized by ionic liquid (**Fig. 4** and **table 3**). At 100 °C, the intensity of the XRDs related to the V_H polymorph of treated samples increases with the increase of pressure (the V_H crystallinity evolves from 2.85% to 4.69% when we move respectively from ST-BI-20-100°C-0MPa-1h to ST-BM-20-100°C-15MPa-1h samples). While at 120 °C, the utilization of CO₂ at high pressure has no effect on the intensity of the V_H polymorph (**table 3**).

3.2. DSC analysis

3.2.1. Sample proceed in batch autoclave

The thermal characterization of the different samples was performed by differential scanning calorimetry analysis (DSC). The glass transitions of samples plasticized with glycerol and subjected to different operating conditions of supercritical carbon dioxide (ScCO₂) are presented in **table 4**. The measurements were performed after conditioning in a relative humidity of 60% RH – 30 °C and water equilibration. The glass transition of glycerol is given in the literature [325].

A single glass transition is noted on the DSC thermograms for the various formulations applied with all treatments (Bendaoud & Chalamet, 2013).

The glass transition depends on a number of parameters such as the thermo-mechanical treatment, conditioning in relative humidity and the amount and type of

plasticizer (Avérous, Fringant & Moro, 2001; Poutanen & Forssell, 1996; Róz, Carvalho, Gandini & Curvelo, 2006).

Samples	Tg(°C)
Glycerol	-93
ST-GL-20-100°C-0 MPa- 1H	-68.5
ST-GL-20-100°C-10 MPa- 1H	-71.2
ST-GL-20-100°C-15 MPa- 1H	-72.7
ST-GL-20-100°C-0 MPa-4H	-70.5
ST-GL-20-100°C-10 MPa-4H	-73
ST-GL-20-100°C-15 MPa-4H	-72.9
ST-GL-20-120°C- 0 MPa-1H	-71.8
ST-GL-20-120°C- 10 MPa-1H	-72.8
ST-GL-20-120°C- 15 MPa-1H	-73.1

Table.4. Glass transition temperature of starch plasticized with 20 wt% of glycerol submitted to different supercritical fluid conditions.

The glass transition of the starch plasticized with 20 wt% glycerol and treated at 100 °C for 1 hour (ST-GL-20-100°C-0MPa-1h) and which was conditioned at 30 °C-60% RH has a glass transition of -68.5 °C. This value is close to that determined in our previous study (Bendaoud & Chalamet, 2013).

The results in **table 4** show that after the use of supercritical CO₂ with different pressures and temperatures induces a decrease of the glass transition compared to formulations without the use of CO₂. A number of authors have shown that CO₂ can act as a plasticizer and induce mobility and interaction with the starch chains (Aubert, 1998; Cravo, Duarte & Duarte, 2007; Fleming & Kazarian, 2006; Hoshino, Nakamura & Suzuki, 1993; Liu, Selomulyo & Zhou, 2008).

The tuned physical properties which characterize the supercritical fluid, such as a density close to liquid and near-to-gas diffusivity, make them the best components

for reaction media (Eckert & Knutson, 1993; Eckert, Knutson & Debenedetti, 1996; Nikitin et al., 2003).

In this part, we studied the effects of a number of parameters of the supercritical fluid (pressure, temperature and processing time) on the evolution of the glass transition of the thermoplastic starch.

Effect of pressure

The effect of the pressure was studied on the different samples. It is noted that increasing the pressure results in a decrease of the glass transition. Indeed, the glass transition of the formulations ST-GL-100°C-0MPa-1h and ST-GL-100°C-15MPa-1h were respectively -68.5 °C and -72.7 °C. The same evolution of the glass transition as a function of pressure was observed for a higher temperature (120 °C).

This phenomenon can be explained by the solubility of ScCO₂ and this solubility is related to density (**table 1**). Indeed, in isothermal conditions the increase of pressure induces an increase of density and thus of the solvation power (Cohen & Bernstein, 1996; Eckert, Knutson & Debenedetti, 1996; Schneider, 1977; Stahl & Quirin, 1983; Wang, Kramer & Sachse, 1982). This increase in solvation power of supercritical fluids with pressure can generate a better plasticization of starch with glycerol and further decrease in the glass transition.

Effect of temperature

Table 4 shows no distinguishable effect of temperature on the glass transition of starch plasticized with glycerol.

In the literature (Cohen & Bernstein, 1996; Eckert, Knutson & Debenedetti, 1996), it has been reported that the effect of temperature on the solubility is more difficult to predict than the effect of pressure.

Effect of the duration of treatment time

The effect of time processing induces a slight decrease of the glass transition. Indeed, the glass transition decreases from -71.2 °C for the formulation ST-GL-20-100°C-10MPa-1h to -73 °C for the formulation ST-GL-20-100°C-10 MPa-4h. This can

be explained by the effect of the treatment time of supercritical carbon dioxide on the increase of diffusion and interaction of plasticizers with starch.

Effect of water

Regarding the effect of water, it was noted that for example, the T_g of the formulation ST-GL-20-100°C-15MPa-4h increased from -72.9 °C to -64 °C when the relative humidity conditioning evolved from 30 °C-60% R.H. to 30 °C-40% R.H. The decrease in relative humidity conditions reduced the amount of water present in the sample. The plasticizing effect of water has been reported by a number of studies (Avérous, Fringant & Moro, 2001; Hulleman, Janssen & Feil, 1998).

3.2.2. Samples obtained by extrusion process

In this case, the different formulations were thermo-plasticized in a micro-compounder before being subjected to the various treatments in the CO₂ pressure reactor. The purpose of this method of preparation is to achieve homogenous thermo-plasticization of starch by plasticizers and in more realistic and effective conditions. The effects of two parameters (temperature and pressure) on the thermal transitions of plasticized starch were studied.

The glass transitions of the thermoplastic starch treated with CO₂ are given in the following tables (**table 5** and **table 6**):

Samples	T_g (°C)
Glycerol	-93
ST-GL-20-100°C-0 MPa-1H	-75.40
ST-GL-20-100°C-100 MPa-1H	-75.48
ST-GL-20-100°C-150 MPa-1H	-75.44
ST-GL-20-120°C-0 MPa-1H	-72.74
ST-GL-20-120°C-100 MPa-1H	-73.01
ST-GL-20-120°C-150 MPa-1H	-73.51

Table.5. Glass transition temperature of starch plasticized with 20 % wt of glycerol obtained by extrusion process and submitted to different supercritical fluid conditions.

Samples	Tg (°C)
BMIMCl	-54
ST-BM-20-100°C-0MPa-1h	7.59
ST-BM-20-100°C-10MPa-1h	-13.21
ST-BM-20-100°C-15MPa-1h	-13.79
ST-BM-20-120°C-0MPa-1h	7.96
ST-BM-20-120°C-10MPa-1h	-8.19
ST-BM-20-120°C-15MPa-1h	-11.86

Table.6. Glass transition temperature of starch plasticized with 20 wt% of BMIMCl obtained by extrusion process and submitted to different supercritical fluid conditions.

The values and observations obtained in **table 5** for starch plasticized with glycerol are more attenuated to those given in the previous section (3.2.1).

The important results of this section refer to the values obtained for the glass transition of the starch plasticized by the ionic liquid and treated under different conditions of supercritical CO₂ (temperature and pressure).

The glass transition temperature of starch plasticized with 20 wt% BMIMCl and treated at 100 °C for 1 hour (ST-BM-20-100°C-0MPa-1h) is 7.59 °C (**table 6**).

Table 6 shows that the use of CO₂ results in a decrease of the glass transition of the starch plasticized by ionic liquid. Indeed, the glass transition evolves from 7.59 °C to -13.79 °C when we move respectively from ST-BM-20-100°C-0MPa-1h to ST-BM-20-100°C-15 MPa-1h samples.

Pressure decreases the glass transition for a fixed temperature (at 100 °C or 120 °C). This can be explained by the increase of solvation power related to density of supercritical CO₂ with the increase of pressure (**table 1**).

A number of authors have shown also the interaction which may exist between the ionic liquids and ScCO₂ (Blanchard, Hancu, Beckman & Brennecke, 1999; Park, Sung, Cheong & Baek, 2013). Carbon dioxide (CO₂) allows a reduction of the viscosity of

ionic liquids which will lead ionic liquids to have a greater diffusion in the starch network (Torralba-Calleja, Skinner & Gutiérrez-Tauste, 2013).

For a constant pressure, increasing the temperature induces an increase in the glass transition. Indeed, for the sample ST-BM-20, for a pressure of 10 MPa, the glass transition from 100 °C to 120 °C induces an increase of the Tg from -13.21 to -8.19 °C. This may be related to the decrease of the density of CO₂ with temperature at a constant pressure above the critical pressure (Fleming & Kazarian, 2006), which can reduce the solvation power of ScCO₂ and the diffusivity of plasticizers on the starch network.

It is noted that the effect of different processing parameters of CO₂ on the evolution of the glass transition of starch plasticized by ionic liquid are more significantly higher than starch-glycerol samples (**table 5** and **6**). This shows the better interaction of ScCO₂ with ionic liquid which allows getting more effective plasticizing.

4. Conclusion

The starch plasticized by ionic liquid and glycerol were submitted to ScCO_2 treatment at different temperatures, pressures and duration of processing time.

X-ray diffraction analysis showed that the structure of plasticized starch after ScCO_2 treatments was close to that of untreated plasticized starch. The appearance of a V_H polymorph was induced by both temperature and pressure. At 120 °C, the temperature effect was more predominant in the evolution of the V_H polymorph than the effect of pressure.

The plasticizing effects of ScCO_2 on plasticized starch were evaluated by DSC. According to the thermal result, CO_2 acted as a plasticizer and induced mobility and interaction with the starch chains. In fact, the glass transition evolved from 7.59 °C to -13.21 °C for respectively ST-BM-20-100°C-0MPa-1h and ST-BM-20-100°C-10MPa-1h samples. The glass transition of plasticized starch decreased with the increase of pressure and with the decrease of temperature. These results also show an increased interaction between CO_2 and plasticized starch with ionic liquid compared to glycerol-starch samples. The use of carbon dioxide can therefore reduce the quantity of plasticizers and enhance properties.

Acknowledgement

This work was supported by the French Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche attributing a Ph.D. studies grant to Amine Bendaoud.

5. References

- Aki, S. N. V. K., Mellein, B. R., Saurer, E. M., & Brennecke, J. F. (2004). High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), 20355-20365.
- Aubert, J. H. (1998). Solubility of carbon dioxide in polymers by the quartz crystal microbalance technique. *The Journal of Supercritical Fluids*, 11(3), 163-172.
- Avérous, L. (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 44(3), 231-274.
- Averous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 111-122.
- Averous, L., Fringant, C., & Moro, L. (2001). Starch-Based Biodegradable Materials Suitable for Thermoforming Packaging. *Starch - Stärke*, 53(8), 368.
- Avérous, L., Fringant, C., & Moro, L. (2001). Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42(15), 6565-6572.
- Avérous, L., & Halley, P. J. (2014). Chapter 1 - Starch Polymers: From the Field to Industrial Products. In P. J. Halley & L. Avérous (Eds.). *Starch Polymers* (pp. 3-10). Amsterdam: Elsevier.
- Bendaoud, A., & Chalamet, Y. (2013). Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 665-675.
- Bendaoud, A., & Chalamet, Y. (2014). Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 108(0), 75-82.
- Blanchard, L. A., & Brennecke, J. F. (2000). Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(1), 287-292.
- Blanchard, L. A., Gu, Z., & Brennecke, J. F. (2001). High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(12), 2437-2444.
- Blanchard, L. A., Hancu, D., Beckman, E. J., & Brennecke, J. F. (1999). Green processing using ionic liquids and CO₂. *Nature*, 399(6731), 28-29.
- Cadena, C., Anthony, J. L., Shah, J. K., Morrow, T. I., Brennecke, J. F., & Maginn, E. J. (2004). Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? *Journal of the American Chemical Society*, 126(16), 5300-5308.

Camper, D., Scovazzo, P., Koval, C., & Noble, R. (2004). Gas Solubilities in Room-Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(12), 3049-3054.

Cohen, S., & Bernstein, H. (1996). *Microparticulate Systems for the Delivery of Proteins and Vaccines*. Taylor & Francis.

Craveiro, R., Martins, M., Santos, G. B., Correia, N., Dionisio, M., Barreiros, S., Duarte, A. R. C., Reis, R. L., & Paiva, A. (2014). Starch-based polymer-IL composites formed by compression moulding and supercritical fluid foaming for self-supported conductive materials. *RSC Advances*, 4(33), 17161-17170.

Cravo, C., Duarte, A. R. C., & Duarte, C. M. M. (2007). Solubility of carbon dioxide in a natural biodegradable polymer: Determination of diffusion coefficients. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(2), 194-199.

Duarte, A. R. C., Silva, S. S., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2012). Ionic liquids as foaming agents of semi-crystalline natural-based polymers. *Green Chemistry*, 14(7), 1949-1955.

Eckert, C. A., & Knutson, B. L. (1993). Molecular charisma in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 83(0), 93-100.

Eckert, C. A., Knutson, B. L., & Debenedetti, P. G. (1996). Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. *Nature*, 383(6598), 313-318.

Fleming, O. S., & Kazarian, S. G. (2006). *Polymer Processing with Supercritical Fluids. Supercritical Carbon Dioxide* (pp. 205-238): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Hoshino, T., Nakamura, K., & Suzuki, Y. (1993). Adsorption of Carbon Dioxide to Polysaccharides in the Supercritical Region. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 57(10), 1670-1673.

Hulleman, S. H. D., Janssen, F. H. P., & Feil, H. (1998). The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, 39(10), 2043-2048.

Jacobs, L. J. M., Kemmere, M. F., & Keurentjes, J. T. F. (2008). Sustainable polymer foaming using high pressure carbon dioxide: a review on fundamentals, processes and applications. *Green Chemistry*, 10(7), 731-738.

Jiang, L., & Zhang, J. (2013). 6 - Biodegradable Polymers and Polymer Blends. In S. Ebnesajjad (Ed.). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics* (pp. 109-128). Boston: William Andrew Publishing.

Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180.

Kuo, W.-Y., & Lai, H.-M. (2007). Changes of property and morphology of cationic corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 69(3), 544-553.

Leroy, E., Jacquet, P., Coativy, G., Reguerre, A. I., & Lourdin, D. (2012). Compatibilization of starch–zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 89(3), 955-963.

Liao, X., Nawaby, A. V., & Whitfield, P. S. (2010). Carbon dioxide-induced crystallization in poly(L-lactic acid) and its effect on foam morphologies. *Polymer International*, 59(12), 1709-1718.

Liu, Y., Selomulyo, V. O., & Zhou, W. (2008). Effect of high pressure on some physicochemical properties of several native starches. *Journal of Food Engineering*, 88(1), 126-136.

López, O. V., Lecot, C. J., Zaritzky, N. E., & García, M. A. (2011). Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. *Journal of Food Engineering*, 105(2), 254-263.

Ma, X., Chang, P. R., Yu, J., & Stumborg, M. (2009). Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 1-8.

Martins, M., Craveiro, R., Paiva, A., Duarte, A. R. C., & Reis, R. L. (2014). Supercritical fluid processing of natural based polymers doped with ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 241(0), 122-130.

Matet, M., Heuzey, M.-C., Pollet, E., Ajji, A., & Avérous, L. (2013). Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 241-251.

Mohammadi Nafchi, A., Moradpour, M., Saeidi, M., & Alias, A. K. (2013). Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch - Stärke*, 65(1-2), 61-72.

Mu, T., & Han, B. (2014). Structures and Thermodynamic Properties of Ionic Liquids. In S. Zhang, J. Wang, X. Lu & Q. Zhou (Eds.). *Structures and Interactions of Ionic Liquids* (Vol. 151, pp. 107-139): Springer Berlin Heidelberg.

Nikitin, L. N., Gallyamov, M. O., Vinokur, R. A., Nikolaec, A. Y., Said-Galiyev, E. E., Khokhlov, A. R., Jespersen, H. T., & Schaumburg, K. (2003). Swelling and

impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 26(3), 263-273.

Park, K. T., Sung, J. K., Cheong, M., & Baek, I. H. (2013). Solubility of Carbon Dioxide in 1-butyl-3-Methylimidazolium Phenolate. *Energy Procedia*, 37(0), 2303-2306.

Pérez-Salado Kamps, Á., Tuma, D., Xia, J., & Maurer, G. (2003). Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(3), 746-749.

Pouplin, M., Redl, A., & Gontard, N. (1999). Glass transition of wheat gluten plasticized with water, glycerol, or sorbitol. *J Agric Food Chem*, 47(2), 538-543.

Poutanen, K., & Forssell, P. (1996). Modification of starch properties with plasticizers. *Trends in polymer science (Regular ed.)*, 4(4), 128-132.

Prasad, K., Murakami, M.-a., Kaneko, Y., Takada, A., Nakamura, Y., & Kadokawa, J.-i. (2009). Weak gel of chitin with ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 45(3), 221-225.

Ratto, J. A., Stenhouse, P. J., Auerbach, M., Mitchell, J., & Farrell, R. (1999). Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer*, 40(24), 6777-6788.

Renner, R. (2001). Ionic liquids: An industrial cleanup solution. *Environmental Science & Technology*, 35(19), 410A-413A.

Róz, A. L. D., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., & Curvelo, A. A. S. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), 417-424.

Sankri, A., Arhaliass, A., Dez, I., Gaumont, A. C., Grohens, Y., Lourdin, D., Pillin, I., Rolland-Sabaté, A., & Leroy, E. (2010). Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 256-263.

Schneider, G. M. (1977). Carbon Dioxide – International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Bd. 3. Von S. Angus, B. Armstrong und K. M. de Rerrck. Pergamon Press Ltd., Oxford–New York 1976. 1. Aufl., XXVII, 385 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., DM 172,50. *Chemie Ingenieur Technik*, 49(7), 594-594.

Scovazzo, P., Camper, D., Kieft, J., Poshusta, J., Koval, C., & Noble, R. (2004). Regular Solution Theory and CO₂ Gas Solubility in Room-Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(21), 6855-6860.

Shariati, A., & Peters, C. J. (2004a). High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: II. The binary system carbon dioxide+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(1–2), 43-48.

Shariati, A., & Peters, C. J. (2004b). High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: Part III. The binary system carbon dioxide + 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Supercritical Fluids*, 30(2), 139-144.

Stahl, E., & Quirin, K. W. (1983). Dense gas extraction on a laboratory scale: A survey of some recent results. *Fluid Phase Equilibria*, 10(2–3), 269-278.

Stepito, R. F. T. (2003). The processing of starch as a thermoplastic. *Macromolecular Symposia*, 201(1), 203-212.

Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of cellulose [correction of cellose] with ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 124(18), 4974-4975.

Tarafder, A., & Guiochon, G. (2012). Extended zones of operations in supercritical fluid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1265(0), 165-175.

Torralba-Calleja, E., Skinner, J., & Gutiérrez-Tauste, D. (2013). CO₂ Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods. *Journal of Chemistry*, 2013, 16.

van Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., de Wit, D., & Vliegthart, J. F. G. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, 5(1), 11-22.

Wang, W.-C. V., Kramer, E. J., & Sachse, W. H. (1982). Effects of high-pressure CO₂ on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20(8), 1371-1384.

Wu, W., Zhang, J., Han, B., Chen, J., Liu, Z., Jiang, T., He, J., & Li, W. (2003). Solubility of room-temperature ionic liquid in supercritical CO₂ with and without organic compounds. *Chemical Communications*(12), 1412-1413.

Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6), 576-602.

Zhao, H., Xia, S., & Ma, P. (2005). Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(10), 1089-1096.

Zou, G.-X., Jin, P.-Q., & Xin, L.-Z. (2008). Extruded Starch/PVA Composites: Water Resistance, Thermal Properties, and Morphology. *Journal of Elastomers and Plastics*, 40(4), 303-316.

6. Abstract

Recently, ionic liquid has been proposed as a promising plasticizing agent of starch. In this work, starch was treated with ionic liquid to obtain thermoplastic starch (TPS). The effect of supercritical carbon dioxide (ScCO₂) on the processing of starch with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) was also studied. For this purpose, the effects of different operating parameters such as temperature, pressure and processing time on the structural and thermal properties of TPS were evaluated.

The results suggest that carbon dioxide leads to a low change of crystalline structure and this change is primarily influenced by temperature processing. Furthermore, the use of supercritical CO₂ with different pressures and temperatures induces a decrease of the glass transition compared to formulations without it. This result can be interpreted as the plasticizing effect of CO₂ and the preferred interaction between CO₂ and starch plasticized with ionic liquid compared to glycerol-starch sample.

Conclusion générale et perspectives

La valorisation des agroressources constitue aujourd'hui une alternative crédible à l'utilisation des plastiques issus de ressources pétrolières.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'associer les liquides ioniques et le CO₂ supercritique dans la mise en œuvre et la plastification de polymères issus de ressources renouvelables.

Dans la première partie, on a montré la faisabilité de la déstructuration et de la **plastification de l'amidon de maïs avec les liquides ioniques**. On a étudié les interactions dans le système amidon-liquide ionique-eau par la réalisation des diagrammes d'absorption en eau pour différentes formulations d'amidon plastifiées. **Une représentation schématique des interactions en fonction de la quantité d'eau et de plastifiant dans la matrice amidon est proposée.**

On a montré aussi que l'amidon plastifié avec l'AMIMCl présente un comportement hydrophile faible comparativement à l'amidon plastifié par les autres liquides ioniques ou par le glycérol. De plus, les formulations à base d'amidon-AMIMCl présentent des températures de transition vitreuse plus faibles que les formulations à base de glycérol. Les résultats de diffraction rayon X confirment l'efficacité des liquides ioniques dans la déstructuration sans rétrogradation de la structure native de l'amidon comparativement à celle observée avec le glycérol. Les résultats de biodégradabilité (Annexe II) montrent que la formulation d'amidon plastifiée avec l'EMIMAc (ST-EM-20) présente une biodégradabilité proche de la formulation d'amidon plastifié avec le glycérol (ST-GL-20).

L'ensemble des résultats montrent l'efficacité des liquides ioniques choisis en termes de plastification et de propriétés imprimées à l'amidon comparativement aux formulations classiques amidon-glycérol.

Dans la seconde partie de cette thèse, la plastification de l'acétate de cellulose avec le liquide ionique, 1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure (BMIMCl) a été montrée pour la première fois en extrusion à 150 °C. Une comparaison est faite par rapport à la

mise en œuvre et aux propriétés de l'acétate de cellulose plastifié par le diéthylphtalate (DEP).

Les paramètres de solubilité montrent que le BMIMCl est capable d'interagir efficacement sur l'acétate de cellulose à travers des interactions de Van der Waals, hydrogènes et électrostatiques. De plus, l'utilisation du liquide ionique a permis la destruction de la structure cristalline de l'acétate de cellulose comparativement au résultat obtenu avec le DEP. Les résultats thermomécaniques ont montré que le BMIMCl est un bon plastifiant avec une capacité de réduction de la température de transition vitreuse de l'acétate de cellulose. Cette capacité d'interaction du liquide ionique avec l'acétate de cellulose est discutée en termes de propriétés rhéologiques et mécaniques. Les résultats de biodégradabilité montrent que les formulations d'acétate de cellulose plastifiées par le BMIMCl présentent un comportement inhibiteur à la croissance des micro-organismes (Annexe II).

Enfin, dans la troisième étude, on s'est intéressé à étudier l'effet du CO₂ supercritique (température, pression et temps d'application) sur la mise en œuvre et sur les propriétés de l'amidon plastifié par les liquides ioniques.

Les résultats de diffraction rayon X montrent que l'utilisation du CO₂ supercritique induit une modification légère de la structure cristalline de l'amidon plastifié. L'effet de la température est conséquent sur l'apparition du polymorphe V_h. Les résultats calorimétriques (DSC) ont montré que la température de transition vitreuse de l'amidon plastifié diminue avec l'augmentation de la pression et avec la diminution de la température du traitement avec le CO₂ supercritique. Cette diminution est d'autant plus importante dans le cas des formulations d'amidon plastifiées et extrudées avec le liquide ionique comparativement à celles obtenues avec le glycérol. Ce résultat s'explique notamment par l'aptitude du CO₂ à interagir efficacement avec l'amidon mais surtout avec le liquide ionique, permettant de réduire sa viscosité et amplifiant son pouvoir plastifiant sur l'amidon. Ces résultats montrent que le CO₂ peut être utilisé dans le but de réduire la quantité de plastifiant utilisée tout en gardant des propriétés intéressantes.

Grace à ces études, on a montré que les liquides ioniques et le CO₂ peuvent être couplés et utilisés pour concevoir un matériau avec des propriétés prometteuses. Les investigations futures peuvent être orientées vers la valorisation des formulations développées dans cette étude auprès des partenaires industriels, en optimisant les propriétés en fonction des applications visées.

ANNEXES

I. Matériaux et techniques expérimentales

1. Matières premières

L'amidon de maïs utilisé dans cette thèse a été fourni par la société Roquette Frères (France). Il contient approximativement 40% d'amylose et 60% d'amylopectine. Dans les conditions de conservation, l'amidon de maïs contient environ $9.4\% \pm 0.1\%$ d'eau (valeur déterminée par gravimétrie). Les autres caractéristiques extraites de la fiche technique sont données dans le tableau 32.

Propriétés	Amidon de maïs
Taux d'amylose (% wt)	40
Humidité (% wt)	9.4
Protéines (% wt)	0.4
Lipides (% wt)	0.9
Densité (g.cm^{-3})	1.5
Taille moyenne des particules (μm)	10

Tableau 32. Composition et **propriétés de l'amidon utilisé.**

Le glycérol, le diéthylphtalate (DEP) et le 1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure (BMIMCl) proviennent de Sigma Aldrich. Le 1-éthyl-3-méthylimidazolium acétate (EMIMAc) **provient d'Intershim (France).** Pour le liquide ionique, 1-allyl-3-méthylimidazolium chlorure (AMIMCl), il a été synthétisé au laboratoire.

La procédure de synthèse de l'AMIMCl est la suivante : dans un réacteur, on effectue le mélange de deux réactifs, le 1-méthylimidazolium et le chlorure d'allyle, respectivement dans un ratio molaire de 1:1.12, sous atmosphère d'argon et sous agitation magnétique, durant 6h à 70 °C. La solution obtenue est séparée des traces de chlorure d'allyle par l'évaporateur rotatif et des traces du 1-méthylimidazolium par l'ajout d'une quantité d'éther en excès. Après évaporation de l'éther, la solution obtenue est caractérisée par des analyses RMN-H et FTIR.

Un certain nombre de caractéristiques des trois liquides ioniques utilisés dans cette étude, sont données dans le tableau 33.

	BMIMCl	EMIMAc	AMIMCl
Formule chimique	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	C ₇ H ₁₁ N ₂ Cl
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	174.67	170.22	158.63
Température de fusion (°C)	70	-20	-66
Densité (g.cm ⁻³)	1.09	1.03	1.19

Tableau 33. Propriétés des liquides ioniques étudiés (données extraites des fiches techniques).

L'acétate de cellulose utilisé dans cette étude a été fourni par Sigma Aldrich. Ce composé présente une masse molaire moyenne en poids (\bar{M}_w) de 30000 gmol⁻¹ et un DS de 2.45.

2. Techniques de mise en œuvre

2.1. Mini-extrudeuse

Le processus de déstructuration et de plastification de l'amidon en voie fondue par les différents plastifiants (liquides ioniques et glycérol) est réalisé dans le micro-compounder (Thermo Haake). L'avantage de cet appareil, c'est qu'il permet de travailler sur de petites quantités de produits (quantité inférieure à 10 cm³), tout en permettant de simuler l'exécution d'une extrudeuse co-rotative (figure 55).

Les étapes suivies pour réaliser la plastification de l'amidon sont résumées par les points suivants :

- **Préparation des lots d'échantillons** de quelques grammes.
- Pré-mélange manuel, différentes compositions ont été préparées.
- Introduction des formulations dans la mini-extrudeuse à 150 °C, 150 rpm, en plusieurs étapes.
- Le mélange (en boucle fermée) est thermomécaniquement transformé, puis la formulation est extrudée. Le comportement à l'état fondu est suivi par l'enregistrement du signal de couple.

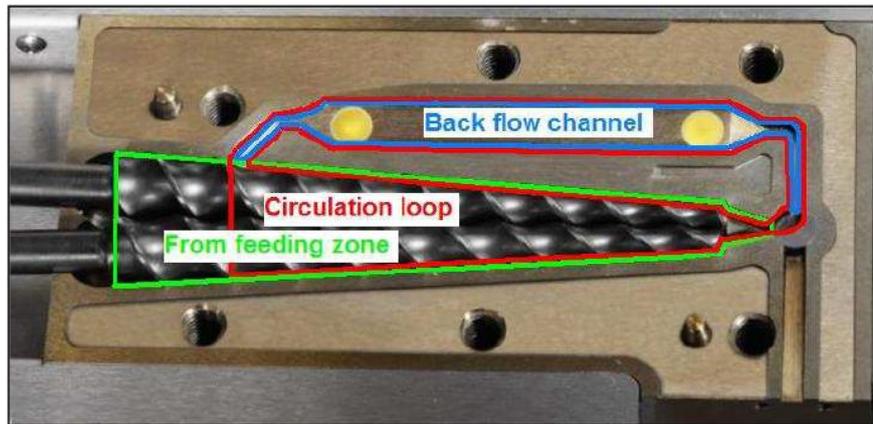


Figure 55. Photo de la mini-extrudeuse.

Une procédure expérimentale similaire est utilisée pour mettre en œuvre l'acétate de cellulose avec les différents plastifiants (BMIMCl et DEP) (Chapitre 3).

2.2. Autoclave

Cet outil permet de faire des mélanges et d'appliquer aux différentes formulations un traitement avec le CO₂, avec une variation de la température, de la pression et du temps de traitement. Deux types de formulations ont été préparés avant introduction dans l'autoclave (Parr instrument) :

1. **Formulations d'amidon et de plastifiants** pré-mélangées manuellement et **introduites directement dans l'autoclave** où elles vont subir le traitement avec le CO₂ (avec agitation).
2. **Formulations d'amidon et de plastifiants** préalablement extrudées et pressées sous forme de disque avant **d'être soumises** aux traitements CO₂.

Une fois la formulation introduite dans le réacteur-CO₂, elle est chauffée à la température souhaitée (± 1 °C) par un dispositif de chauffage électrique relié à un régulateur de température. Ensuite, le CO₂ est préalablement liquéfié dans un bain thermostaté contenant de l'éthylène glycol (-12 °C) puis injecté dans le réacteur par une pompe (50 ml / min) jusqu'à ce que la pression mesurée par un transducteur de pression (± 0.01 MPa) a atteint la valeur souhaitée (figure 56). Enfin, après le traitement avec le fluide supercritique, le système est dépressurisé.

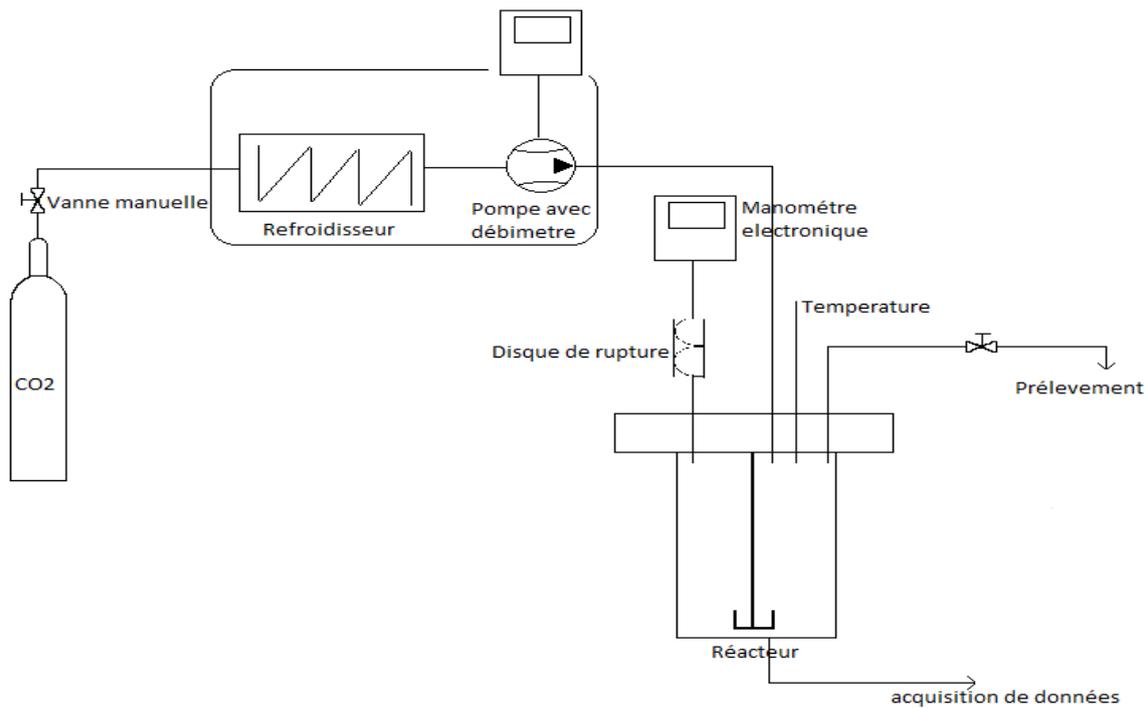


Figure 56. Schéma de l'autoclave CO₂.

2.3. Mise en forme à la presse

Après extrusion, les différentes formulations obtenues peuvent subir une mise en forme à la presse (150 °C-200 **bar pendant 5 minutes**) afin d'obtenir des barreaux (30 mm × 10 mm × 2 mm) ou des disques (25 mm × 2 mm) pour respectivement être caractérisés par des analyses thermomécaniques (DMTA) ou rhéologiques.

3. Conditionnement des échantillons

Avant toutes caractérisations, sauf indication contraire, **l'ensemble des échantillons** ont été conditionnés dans une enceinte (Froilabo – Firlabo) à humidité et température contrôlées. Une humidité et une température données ont été **appliquées à l'échantillon.**

4. Techniques de caractérisation

4.1. Absorption en eau

Avant la mesure de l'absorption en eau, tous les échantillons ont été séchés à 70 °C **jusqu'à obtention d'une masse constante. Puis, ils** ont été conditionnés sous humidité

contrôlée dans une enceinte climatique. La quantité d'eau absorbée par les divers échantillons a été déterminée par la relation suivante :

$$\text{Eau. absorbée (\%)} = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} * 100$$

Où M_0 est la masse de l'échantillon après étuvage et M_t la masse de l'échantillon après équilibre dans l'enceinte climatique.

4.2. Diffraction rayon X (DRX)

La cristallinité a été étudiée par diffraction rayon X avec un spectromètre (Bruker Advance D8). Les échantillons utilisés étaient sous forme de poudre après broyage **pendant 2 minutes sous azote liquide. Une intensité et une tension d'alimentation (35 mA, 43 kV) ont été appliquées à travers une anode en cuivre. L'acquisition des spectres de diffraction est obtenue avec une raie $\text{CuK}\alpha_1$ sur une gamme d'angle 2θ de 4.5 à 50° (3°/min). Le degré de cristallinité des échantillons a été estimé quantitativement, par le logiciel (Fityk©) en tant que rapport de l'aire cristalline sur l'aire totale sous le spectre de diffraction.**

4.3. Analyses thermomécaniques (DMTA)

Les études thermomécaniques en torsion rectangulaire ont été réalisées sur un **rhéomètre ARES. Les échantillons conditionnés sont introduits dans l'appareil puis refroidis à -100°C. L'analyse est effectuée avec une déformation de 0.8% (domaine linéaire) à une fréquence d'oscillation de 1 Hz. La rampe de température s'effectue avec une vitesse de 3 °C/min jusqu'à 100 °C.**

4.4. Analyses calorimétriques (DSC)

Les analyses calorimétriques ont été effectuées avec une DSC (TA Q10). **L'échantillon qui a été préalablement conditionné, est introduit dans un creuset hermétique en aluminium. L'échantillon va subir une rampe en température de 10 °C/min entre -100 °C et 100 °C. La détermination de la transition vitreuse s'est effectuée sur le deuxième cycle de chauffage au niveau du point d'inflexion.**

4.5. Analyses rhéologiques

Les propriétés viscoélastiques des différents échantillons d'acétate de cellulose plastifiés (disque de diamètre 25 mm et d'épaisseur 2 mm) ont été déterminées à l'aide du rhéomètre à déformation imposée (RHEOMETRICS ARES). Une géométrie plan-plan a été adoptée ($d=25$ mm), une déformation de 0.1% a été appliquée (domaine linéaire) pour un balayage en fréquence de 0.01 à 100 rad/s pour une température de 170 °C.

4.6. Analyses mécaniques

Le comportement mécanique des films d'acétate de cellulose (100 μm) plastifiés a été mesuré en humidité contrôlée sur un appareil de traction conçu au laboratoire en adaptant un réfractomètre (PRODEMAT) dans une enceinte climatique. Plusieurs vitesses de déplacement peuvent être choisies (10, 30 et 90 mm/min). La figure 57 présente l'appareil.

Les mesures de traction dans cette étude ont été effectuées sur des films préalablement conditionnés. Les éprouvettes (haltères) ont été découpées avec un emporte-pièce sur les films d'acétate de cellulose plastifiés et tirées à une vitesse de 10 mm/min.



Figure 57. Appareil de traction avec humidité et température contrôlées.

II. Biodégradabilité des formulations étudiées

Dans cette étude, la dégradation par des micro-organismes en condition aérobie dans un milieu liquide a été appliquée aux différents échantillons, suivant la norme ISO 14851.

1. Préparation du test

La biodégradabilité est déterminée par le suivi de la mesure de la quantité d'oxygène (O₂) consommée par les microorganismes dans un milieu fermé. Cette quantité d'oxygène consommée est appelée : Demande Biologique en Oxygène (DBO).

Dans un récipient de 250 ml, on a introduit le matériau à tester (15 mg de matière sèche), auquel on a ajouté : **un milieu d'essai (80 ml)** (apport des nutriments qui favoriseront le développement des microorganismes) et **l'inoculum (15 ml)** (provient d'une boue récupérée d'une station d'épuration avec une concentration de matière sèche proche de 30 mg/l).

Le milieu d'essai est composé de, 10 ml de solution A (8.5 g/L KH₂PO₄, 21.75 g K₂HPO₄, 33.4 g (Na₂HPO₄, 2H₂O) et 0.5 g/L NH₄Cl), 1 ml de solution B (22.5 g/L (MgSO₄, 7 H₂O)), 1 ml de solution C (6.1 g/L CaCl₂) et 1 ml de solution D (0.25 g/L FeCl₃) **complété à un litre par de l'eau déminéralisée.**

2. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)

La variation de la consommation d'oxygène est suivie par la mesure de la pression au sein du récipient fermé qui contient le polymère, le milieu d'essai et la boue (figure 58). Des pastilles de NaOH sont incorporées dans le récipient afin de piéger le CO₂ produit. Les valeurs de DBO sont directement calculées par **l'appareil d'acquisition qui** mesure la variation de la pression dans le récipient et en exploitant la relation suivante :

$$DBO = \frac{\Delta P V}{RT} \times M$$

Où

ΔP est la variation de la pression au sein du récipient ($\Delta P = P_t - P_{\text{atmosphérique}}$) (hPa)

M est la masse moléculaire **de l'oxygène (32000 mg/mol)**

R est la constante des gaz parfaits (83.14 hPa.L.K⁻¹.mol⁻¹)

T est la température d'expérience (296 K).

V est le volume libre (L)

Le % de biodégradation du matériau (Dt) est donné par la relation :

$$Dt = \frac{DBOs}{DthO} \times 100$$

Avec

DBOs : **c'**est la DBO spécifique du matériau, qui est donnée par la formule suivante (Cmatériau correspond à la concentration du matériau dans le milieu) :

$$DBOs = \frac{DBO_{\text{mesurée}} - DBO_{\text{boue}}}{C_{\text{matériau}}} \times 100$$

DthO : **c'**est la DBO théorique du matériau.

Pour un matériau de formule : C_cH_hCl_{cl}N_nS_sP_pNa_{na}O_o, la DthO se calcule suivant la relation suivante :

$$DthO = \frac{16[2c + 0.5(h - cl - 3n) + 3s + 2.5p + 0.5p + 0.5na - o]}{Mr}$$

Avec Mr : masse relative du composé (g/mol).

La période d'essai est de 28 jours, les récipients sont sous agitation magnétique et placés dans une enceinte thermostatée à 30 °C.

Il est important de noter que les résultats de biodégradabilité obtenus vont dépendre de : la température, du pH, des microorganismes utilisés, de la qualité et de la **quantité d'inoculum** utilisé et de la **surface spécifique de l'échantillon polymère testé.**



Figure 58. Matériels de suivi de la DBO en milieu liquide

3. Application aux formulations étudiées

Les essais présentés dans cette partie suivent le protocole opératoire décrit précédemment et ils ont été dupliqués.

3.1. Formulations à base d'acétate de cellulose

Les essais de biodégradabilité ont été menés sur des formulations d'acétate de cellulose plastifiées par le BMIMCl et par le DEP. Une notation du type CA-BM-20 a été choisie, ce qui correspond dans cet exemple à une formulation d'acétate de cellulose plastifiée par 20% de BMIMCl.

La figure 59 présente clairement la cinétique d'évolution de la DBO, notamment pour les formulations d'acétate de cellulose plastifiées avec le liquide ionique (BMIMCl) en fonction du temps en milieu liquide dans des respiratoires fermés.

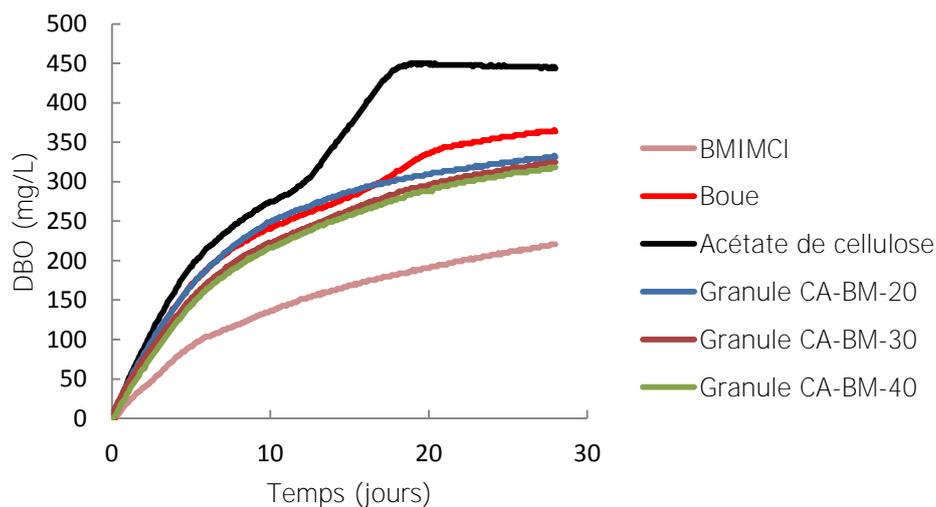


Figure 59. Evolution de la DBO pour notamment des formulations d'acétate de cellulose plastifiées par le BMIMCl en fonction du temps

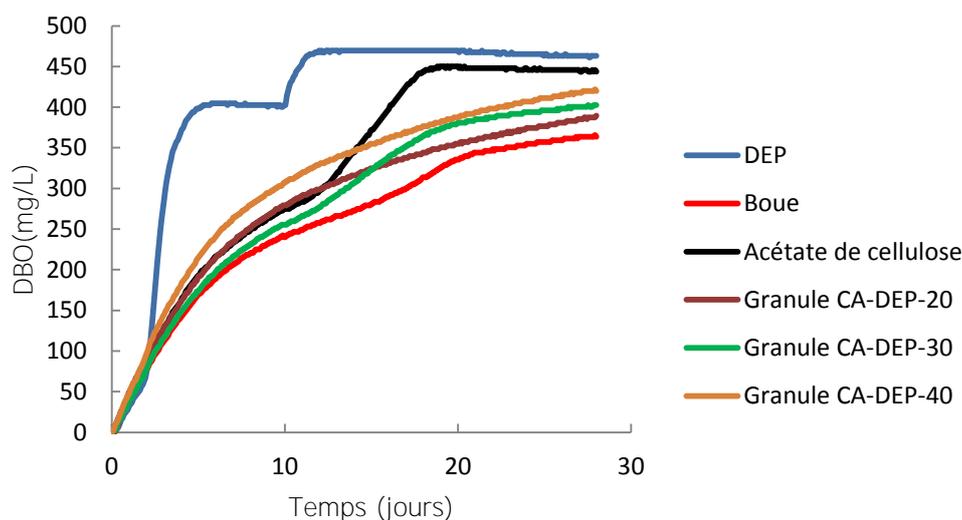


Figure 60. Evolution de la DBO pour notamment des formulations d'acétate de cellulose plastifiées avec le DEP en fonction du temps

Il est important de noter que l'évolution de la courbe de la DBO liée à l'inoculum (boue) correspond essentiellement à la respiration des microorganismes, tandis que pour les autres formulations, elle correspond en plus à la consommation d'oxygène par décomposition du matériau introduit.

Contrairement à l'acétate de cellulose natif, les formulations plastifiées avec le liquide ionique et le liquide ionique lui-même, présentent des courbes de DBO inférieures à

celle obtenue pour la boue. Ceci montre clairement **l'effet inhibiteur des formulations à base de BMIMCl sur l'activité bactérienne.**

Les formulations avec le DEP présentent un comportement complètement différent de celui obtenu avec le liquide ionique (figure 60). En effet, toutes les courbes de DBO sont **au-dessus de celle de l'inoculum. De plus, l'augmentation de la concentration du DEP dans la formulation a permis d'augmenter la valeur finale de la DBO.**

Le tableau 34 montre le % de biodégradation des différentes formulations étudiées. Les échantillons à base de liquide ionique ne présentent aucun effet de biodégradation, contrairement aux formulations avec le DEP.

Formulation	Dt (%)
CA-BM-20	-
CA-BM-30	-
CA-BM-40	-
CA-DEP-20	8.30
CA-DEP-30	12.20
CA-DEP-40	18.51
BMIMCl	-
Acétate de cellulose	17.41
DEP	12.81

Tableau 34. Pourcentages de biodégradation (Dt(%)) obtenus après 28 jours de test en milieu aqueux pour différents échantillons.

3.2. Formulations à base d'amidon

Les formulations testées dans cette partie sont composées **d'amidon plastifié** respectivement avec 20% de : BMIMCl, EMIMAc, AMIMCl et glycérol.

Une notation du type ST-BM-20 a été choisie, ce qui correspond dans cet exemple à une formulation **d'amidon** plastifiée avec 20% de BMIMCl.

La figure 61 présente l'évolution de la demande biologique en oxygène (DBO) des formulations d'amidon plastifiées avec différents plastifiants.

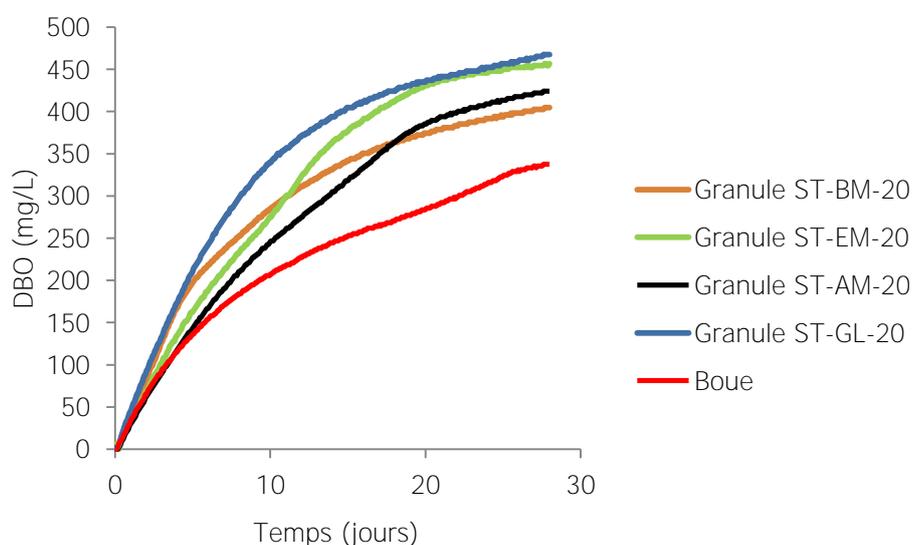


Figure 61. Evolution de la DBO pour les formulations d'amidon plastifiées en fonction du temps.

Il est à noter que l'ensemble des échantillons d'amidon plastifiés par les liquides ioniques et par le glycérol présentent des valeurs de DBO supérieures à la valeur observée pour la boue. De plus, on remarque que les formulations ST-GL-20 et St-EM-20 présentent des valeurs de DBO proches (à 28 jours) et supérieures à celles des autres formulations.

Formulation	Dt(%)
ST-BM-20	20.3
ST-AM-20	33.8
ST-EM-40	48.9
ST-GL-20	48.1

Tableau 35. Pourcentages de biodégradation (Dt(%)) obtenus après 28 jours de test en milieu aqueux pour différents échantillons.

Ce résultat est confirmé par le tableau 35, qui présente le pourcentage de biodégradation des différentes formulations étudiées. En effet, les formulations

d'amidon à base de glycérol et d'EMIMAc présentent des pourcentages de biodégradation intéressants, proche de 49% pour 28 jours de test.

III. Evolution de la structure des formulations à base d'amidon

Les formulations d'amidon plastifiées par le BMIMCl et par le glycérol ont été conditionnées dans des sacs hermétiques et pour des durées de 1 semaine et 3 mois.

Ces échantillons conditionnés ont été caractérisés par des mesures de diffraction rayon X (DRX) afin de suivre l'évolution de la structure cristalline au cours du temps. Les conditions expérimentales et la démarche d'analyse sont identiques à celles décrites précédemment.

Les courbes correspondantes à l'évolution de la structure cristalline des formulations d'amidon plastifiées par le BMIMCl en fonction du temps de conditionnement sont présentées dans la figure 62.

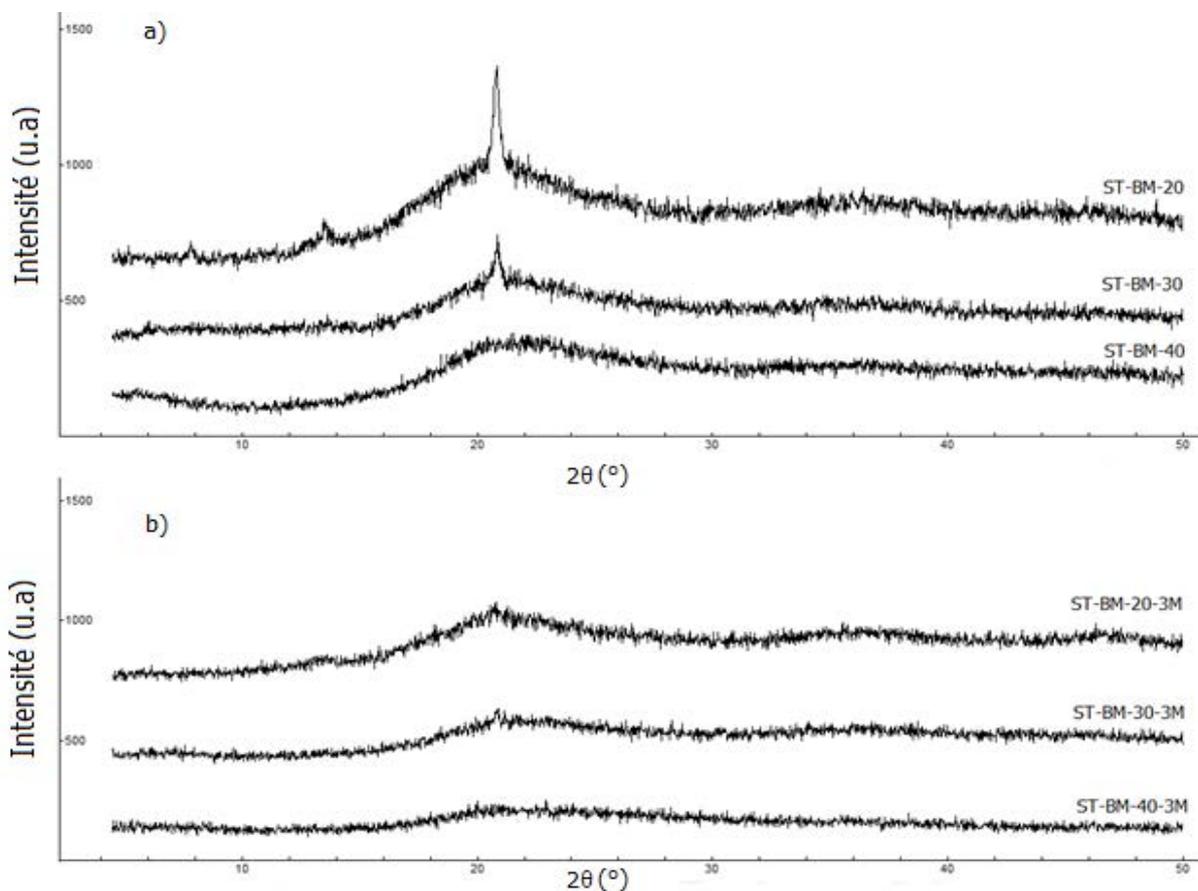


Figure 62. Analyse de diffraction rayon X des échantillons d'amidon plastifiés par le BMIMCl et conditionnés pendant 1 semaine (a) et 3 mois (b).

Le résultat important à noter (figure 62) est que le temps de conditionnement (3 mois) a permis de réduire et de supprimer complètement la cristallinité des échantillons d'amidon plastifiés par le liquide ionique. Ceci peut s'expliquer par la capacité du BMIMCl à réduire les liaisons inter et intramoléculaires existantes dans l'amidon.

Le résultat obtenu dans le cas des formulations d'amidon plastifiées par le glycérol est différent de celui observé pour le liquide ionique. La figure 63 présente les courbes de diffraction rayon X obtenues pour les formulations amidon-glycérol après conditionnement de 1 semaine et de 3 mois.

On observe que le temps de conditionnement (3 mois) présente un effet restreint sur l'évolution de la structure cristalline de l'amidon plastifié par le glycérol.

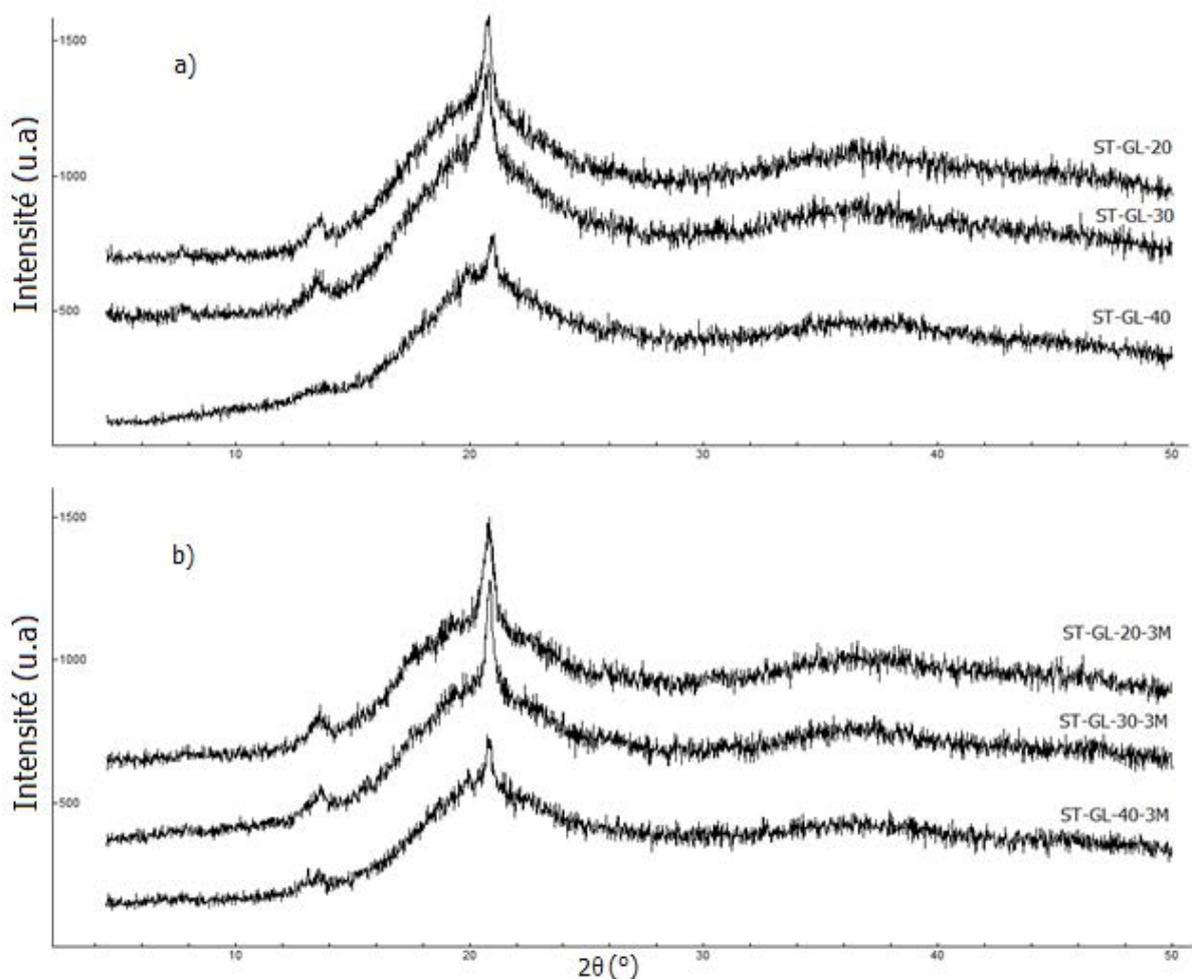


Figure 63. Analyse de diffraction rayon X des échantillons d'amidon plastifiés par le glycérol et conditionnés pendant 1 semaine (a) et 3 mois (b).

RESUME

Les biopolymères constituent une **alternative crédible à l'utilisation des plastiques issus de ressources pétrolières**. Dans cette étude, la transformation de l'amidon et de l'acétate de cellulose en présence de liquides ioniques en voie fondue (par extrusion) a été réalisée. Les caractéristiques physico-chimiques des formulations obtenues ont montré une dépendance vis-à-vis du type et de la concentration de plastifiant utilisé, **mais aussi de l'humidité relative** appliquée. De manière générale, les liquides ioniques ont présenté comparativement à des plastifiants usuels: une interaction plus privilégiée avec les deux polymères, une réduction beaucoup plus importante de la cristallinité, une diminution significative de la température de transition vitreuse et une plastification efficace des deux matrices polymères étudiées. Dans un deuxième **temps, on s'est intéressé à associer le pouvoir de solvatation et de plastification du dioxyde de carbone supercritique (CO₂Sc) sur la mise en œuvre de l'amidon par les liquides ioniques**. Les résultats les plus importants ont montré que le CO₂Sc est **capable d'interagir sur l'amidon et sur les liquides ioniques, de sorte qu'il peut induire une diminution de la température de la transition vitreuse de l'amidon plastifié**.

Mot clés: Amidon, acétate de cellulose, liquides ioniques, dioxyde de carbone supercritique (CO₂Sc), extrusion, plastification.

ABSTRACT

Biopolymers are viable alternatives to the use of conventional plastics derived from fossil fuels resources. In this study, our objective, beyond doing the melt processing ionic liquids plasticized starch and cellulose acetate in laboratory scale microcompounder which simulate the performance of a co-rotating twin screw extruder, are to investigate the effects and influence of ionic liquids and water on the intrinsic properties of the materials which are prepared. In general ways, processing with ionic liquids compared with conventional plasticizers, presents: a better interaction with starch and cellulose acetate, a more efficient depressor of glass transition temperature and allows the production of processed materials with efficient crystallinity destruction and plasticization. In the second step, we investigate the effects of supercritical carbon dioxide on the processing of starch with ionic liquid and the effects of the processing pressure, temperature and duration of supercritical carbon dioxide (ScCO₂), which is an environmentally-friendly component, on the properties of plasticized starch. The significant results show that ScCO₂ is capable of interacting with starch chains and with ionic liquids, so that it may induce a decrease in the glass transition temperature of the plasticized starch.

Key words: Starch, cellulose acetate, ionic liquids, supercritical carbon dioxide (ScCO₂), extrusion, plasticization.